

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Francesco MASI, et al.

GAU: 1713

SERIAL NO: 10/670,348

FILED: September 26, 2003

FOR: STABILIZED METALLOCENE COMPOUNDS OF TRANSITION METALS OF GROUP 4 AND  
PROCESS FOR THEIR PREPARATION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

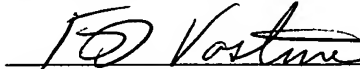
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Italy	MI2002A 002052	September 27, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013



*Ministero delle Attività Produttive*  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

**Invenzione Industriale**

N.

**MI2002 A 002052**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li ..... **22 OTT. 2003**

IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano*

**D.ssa Paola Giuliano**

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione POLIMERI EUROPA S.p.A.  
Residenza BRINDISI - Via E. Fermi, 4 codice 01768800748  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CIONI Paolo e ALTRI cod. fiscale 07562850151  
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE  
via F. MARITANO n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) G08F gruppo/sottogruppo 4/642

"COMPOSTI METALLOGENICI STABILIZZATI DI METALLI DI TRANSIZIONE DEL GRUPPO 4 E PROCESSO PER LA LORO PREPARAZIONE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) MASTI Francesco 3) BORSOTTI Giampietro  
2) SOMMAZZI Anna 4) BALLATO Evelina

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) NESSUNA \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione \_\_\_\_\_

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 52 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....  
Doc. 2) 2 PROV n. tav. 04 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
Doc. 3) 1 RIS ~~riassunto con disegno~~ riferimento procura generale .....  
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore .....  
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale 104 Euro 472,56- (Quattrocentosettantadue/56.-) obbligatorioCOMPILATO IL 25/09/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

IL MANDATARIO Dott. Paolo CIONICONTINUA SI/NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 002052

Reg. A.

L'anno DUEMILADUEVENTISETTEdel mese di SETTEMBRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda corredata di n.

01

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

N. CORTON-NEST

FOGLIO AGGIUNTIVO n. 01 di totali 01DOMANDA N. MI2002A 002052

REG. A

## A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

<input type="checkbox"/>	Denominazione		
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice
<input type="checkbox"/>	Denominazione		
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice
<input type="checkbox"/>	Denominazione		
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice
<input type="checkbox"/>	Denominazione		
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice
<input type="checkbox"/>	Denominazione		
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice
<input type="checkbox"/>	Denominazione		
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

<u>05</u>	<u>SANTI Roberto</u>	
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		
<input type="checkbox"/>		

## F. PRIORITA

nozione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/n	SCIoglimento RISERVE	
					Data	№ Protocollo
<input type="checkbox"/>						
<input type="checkbox"/>						
<input type="checkbox"/>						
<input type="checkbox"/>						
<input type="checkbox"/>						
<input type="checkbox"/>						

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I) IL MANDATARIO Dott. Paolo CIONI

DATA DI DEPOSITO 27/09/2002

DATA DI RILASCIO      11/11/11

**D. TITOLO**

"COMPOSTI METALLOGENICI STABILIZZATI DI METALLI DI TRANSIZIONE DEL  
GRUPPO 4 E PROCESSO PER LA LORO PREPARAZIONE"

## L. RIASSUNTO

Complesso metallocenico di un metallo M del gruppo 4 della tavola periodica comprendente un gruppo ciclopentadiemilico e almeno un gruppo oligomerico R' legato ad M avente la seguente formula (II):



**in cui:**

A rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da un gruppo vinilaromatico polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 6 a 20 atomi di carbonio;

D rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da una diolefina coniugata polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 4 a 20 atomi di carbonio;

U rappresenta una qualsiasi generica unità monomerica opzionale derivata da un composto insaturo co-polimerizzabile con una qualsiasi delle suddette diolefine coniugate D o composti vinilaromatici A;

R' rappresenta idrogeno oppure un gruppo idrocarbilico avente da 1 a 20 atomi di carbonio,

ciascun indice "x" e "y" può essere indipendentemente zero o un numero intero, purché la somma ( $x + y$ ) sia uguale o maggiore di 2, preferibilmente compresa tra 2 e 50, più preferibilmente tra 2 e 25;

"z" può essere zero oppure un numero intero compreso tra 1 e 20.

Detto complesso è utilizzabile per la formazione di sistemi catalitici, in particolare per la (co)polimerizzazione delle olefine, con migliorata stabilità ed elevata attività, tali da consentire il trasporto e l'immagazzinamento per periodi prolungati.



## M. DISEGNO

PC

COMPOSTI METALLOCENICI STABILIZZATI DI METALLI DI  
TRANSIZIONE DEL GRUPPO 4 E PROCESSO PER LA LORO  
PREPARAZIONE

POLIMERI EUROPA S.p.A. , Via E. Fermi, 4 - BRINDISI

\*\*\* \*\*

MI 2002 A 0 0 2 0 5 2

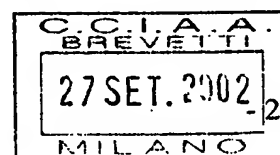
DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda nuovi composti metallocenici stabilizzati di metalli di transizione del quarto gruppo ed un processo per la loro preparazione.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda una classe di complessi metallocenici comprendenti gruppi idrocarbilenici stabilizzanti, i quali trovano particolarmente uso nella formazione di catalizzatori per la (co)polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine e l'idrogenazione dei composti etilenicamente insaturi.

E' generalmente noto nella tecnica che catalizzatori ad elevata attività e selettività nella polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine possono essere ottenuti dalla combinazione di certi ossiderivati organici dell'alluminio (in particolare, metilalluminossano polimerico o MAO) con un composto  $\eta^5$ -ciclopentadienilico (metallocene) di un metallo di transizione del gruppo 4 della tavola periodica degli elementi (nella forma approvata dalla IUPAC e pubblicata in "IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990", cui sarà fatto riferimento anche nel seguito). Numerosi sono state le pubblicazioni relative alla preparazione e l'utilizzo di tali metalloceni, a partire dagli anni '80; tra le prime si rimanda alla descrizione di H. Sinn, W. Kaminsky, in Adv. Organomet. Chem., vol. 18 (1980), pag. 99 e al brevetto U.S. 4.542.199.

Più recentemente sono stati sviluppati nella tecnica catalizzatori di tipo metallocenico capaci di polimerizzare le olefine anche in assenza di composti



PC

organoossigenati di alluminio e comunque comprendenti una minore quantità complessiva di metalli. Tali sistemi catalitici sono comunemente ottenuti per contatto e reazione di un adatto metallocene con un attivatore costituito da un forte acido di Lewis o, più vantaggiosamente, da certi sali metallorganici il cui anione abbia carica delocalizzata e sia debolmente coordinante, solitamente un tetraarilborano fluorurato. Diversi sistemi catalitici di questo tipo sono descritti ad esempio, nelle pubblicazioni di R.R. Jordan in "Advances in Organometallic Chemistry", vol. 32 (1990), pagg. 325-387, e di X. Yang et al. in "Journal of the American Chemical Society", vol. 116 (1994), pag. 10015, in cui sono riportati, oltre ad un'ampia panoramica del settore, numerosi riferimenti brevettuali sull'argomento.

Ulteriori sistemi catalitici, in qualche modo correlati con i precedenti, sono ottenuti per reazione di metalloceni e fluoroaril alluminati, come descritto nella domanda internazionale WO 98/0715, in cui si riporta il miglioramento dell'attività catalitica. Tali catalizzatori sono tuttavia relativamente complessi da preparare e sono particolarmente instabili all'aria e all'umidità, analogamente a quelli contenenti boroanioni. Non sono inoltre facilmente ottenibili da complessi metallocenici non alchilati.

Uno degli inconvenienti tuttora irrisolti dei catalizzatori metallocenici non contenenti alluminossani è la relativa complessità del processo per il loro ottenimento, nonché certi problemi legati alla loro stabilità. È infatti noto che tali catalizzatori possono essere ottenuti per diretta reazione di un alchil-metallocene, quale, ad esempio, il bis-indenil zirconio dimetile, con un adatto sale comprendente un boroanione con carica delocalizzata e un catione capace di estrarre un gruppo alchilico legato al metallocene e formare una molecola neutra e stabile. Tuttavia, l'uso di alchil metalloceni pone rilevanti problemi di conservazione e stabilità di tali

PC

composti, per cui è nota la possibilità di ottenere catalizzatori ugualmente attivi anche a partire dai metalloceni cloruri, utilizzando però un alchilalluminio per la formazione intermedia, in situ, di un alchil metallocene. Quest'ultimo metodo non consente comunque una piena utilizzazione del composto metallocenico, che in parte viene disattivato, e comporta inoltre l'uso di rilevanti quantità di alluminio nel co-catalizzatore; con conseguente peggioramento delle proprietà dielettriche e della compatibilità alimentare dei prodotti polimerici o idrogenati ottenuti in presenza di detti catalizzatori.

L'ottenimento di catalizzatori metallocenici per la polimerizzazione delle olefine sembra pertanto ancora affetto da significativi inconvenienti, nonostante il notevole progresso rispetto alla tradizionale polimerizzazione di Ziegler-Natta, e sembrano esistere notevoli margini di ulteriore miglioramento per rispondere alle esigenze sempre più raffinate dell'industria e del mercato.

Sono stati riportati in letteratura, nella pubblicazione J. Organomet. Chem., vol. 14, pagg.149-156, (1968), studi sulla struttura e sintesi dei complessi bis-ciclopentadienil-allilici di metalli del gruppo 4 della tavola periodica. In tale studio si denota una significativa instabilità nel tempo di detti complessi allilici.

Successivamente, nella domanda di brevetto italiano N. MI00A02776, della Richiedente, sono stati descritti complessi allilmetallocenici del gruppo 4 aventi una stabilità e riproducibilità di prestazioni significativamente migliorata. Tuttavia, anche i complessi allilmetallocenici ivi descritti necessitano di particolari attenzioni nel corso della sintesi e non possiedono comunque una versatilità completamente soddisfacente nella formazione dei catalizzatori desiderati.

Nell'inesausto tentativo di rispondere con processi e materiali sempre innovativi alle suddette esigenze, la Richiedente ha ora trovato una nuova classe di

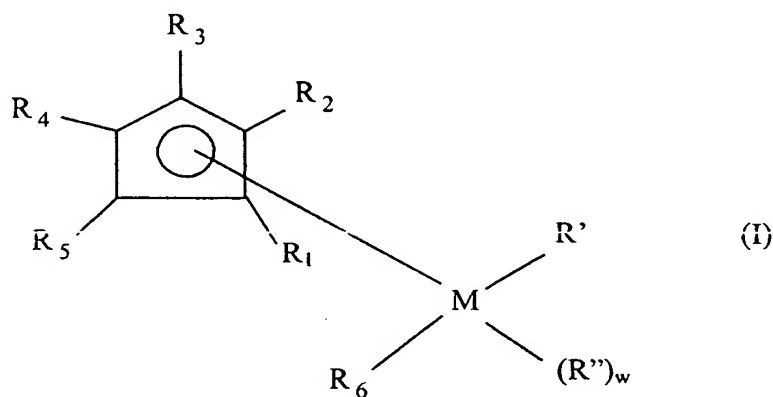


PC

complessi metallocenici comprendenti nella molecola gruppi idrocarbilici stabilizzanti che permettono sorprendentemente di ottenere sistemi catalitici abbastanza stabili da consentire il trasporto e l'immagazzinamento per periodi prolungati, e sono inoltre facili da preparare e adatti per la formazione di catalizzatori metallocenici sia in combinazione con co-catalizzatori basati su alluminossani, con co-catalizzatori a base di composti ionici ionizzanti, quali i suddetti sali di tetraaryl boroanioni.



Forma pertanto un primo oggetto della presente invenzione un complesso metallocenico di un metallo del gruppo 4 della tavola periodica avente la seguente formula (I):



in cui:

- M è un metallo scelto tra titanio, zirconio e afnio, preferibilmente tra titanio e zirconio, legato coordinativamente ad un primo gruppo  $\eta^5$ -ciclopentadienilico;
- R' rappresenta un gruppo organico idrocarbilico insaturo,
- R'' rappresenta un gruppo opzionale legato al metallo M, costituito da un radicale organico o inorganico avente carattere anionico, diverso da ciclopentadienile o ciclopentadienile sostituito;
- ciascuno dei gruppi R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> rappresenta, indipendentemente

fc

l'uno dall'altro, un atomo o un radicale legato a detto primo gruppo  $\eta^5$ -ciclopentadienilico, ed è scelto tra idrogeno o un qualsiasi altro adatto sostituyente organico o inorganico di detto gruppo ciclopentadienilico;

- $R_6$  rappresenta un qualsiasi altro adatto gruppo organico o inorganico avente carattere anionico, legato al metallo M;
- "w" assume il valore 0 o 1 secondo che il gruppo  $R''$  sia assente o presente in formula (I);

caratterizzato dal fatto che detto gruppo  $R'$  è costituito da un gruppo oligomerico insaturo, avente la seguente formula (II):



in cui:

A rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da un gruppo vinilaromatico polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 6 a 20 atomi di carbonio;

D rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da una diolefina coniugata polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 4 a 20 atomi di carbonio;

U rappresenta una qualsiasi generica unità monomerica opzionale derivata da un composto insaturo co-polimerizzabile con una qualsiasi delle suddette diolefine coniugate D o composti vinilaromatici A;

$R^I$  rappresenta idrogeno oppure un gruppo idrocarbilico avente da 1 a 20 atomi di carbonio,

ciascun indice "x" e "y" può essere indipendentemente zero o un numero intero, purchè la somma (x + y) sia uguale o maggiore di 2, preferibilmente

PC  
compresa tra 2 e 50; più preferibilmente tra 2 e 25;

"z" può essere zero oppure un numero intero compreso tra 1 e 20.

Forma inoltre un secondo oggetto dell'invenzione un procedimento semplice e ad alta resa per la preparazione dei suddetti complessi di formula (I)

Eventuali ulteriori oggetti della presente invenzione appariranno evidenti dalla descrizione e dagli esempi che seguono.

Il termine "(co)polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine" come utilizzato di seguito nel testo e nelle rivendicazioni, si riferisce sia alla omopolimerizzazione che alla copolimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine tra loro o con un diverso composto etilenicamente insaturo con queste polimerizzabile.

Con il termine "adatto", come utilizzato nel testo e nelle rivendicazioni con riferimento a gruppi, radicali e sostituenti nelle formule di composti organici e metallorganici, si intende che detti gruppi, radicali e sostituenti siano compatibili con le caratteristiche di stabilità di detti composti allo stato puro, cioè sostanzialmente inerti verso tutta o una qualsiasi parte della molecola in esame sulla base delle caratteristiche di reattività chimica generalmente note al tecnico medio.

Con il termine "derivato", come qui utilizzato con riferimento ad unità monomeriche, si intende l'ottenimento di dette unità in accordo con una delle note reazioni di poliaddizione anionica, sia con meccanismo 1-2 che, quando possibile, 1-4. Le unità monomeriche così ottenute hanno essenzialmente la stessa struttura del monomero da cui derivano, ma una inasaturazione in meno, e sono legate con un legame covalente a ciascun lato della catena oligomerica cui appartengono.

Il complesso di formula (I) in accordo con la presente invenzione è un complesso metallocenico di un metallo del gruppo 4 della tavola periodica, ed è caratterizzato sia da una migliorata stabilità in soluzione o allo stato puro, sia da una

fc

peculiare reattività nel corso della formazione di composizioni catalitiche adatte a promuovere processi di (co)polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine, e di idrogenazione di composti olefinicamente insaturi. Pur senza voler limitare in alcun modo la presente invenzione ad alcuna particolare teoria o interpretazione, si ritiene che le vantaggiose e sorprendenti caratteristiche dei detti complessi di formula (I), rispetto ai complessi mono- o bis-metallocenici dell'arte nota, siano attribuibili proprio alla presenza di almeno un gruppo insaturo di formula (II) legato al metallo M.

In accordo con la precedente definizione del complesso di formula (I), il metallo M può essere scelto tra titanio, zirconio e afnio, preferibilmente tra titanio e zirconio. In particolare, secondo un certo aspetto della presente invenzione, sono risultati più vantaggiosi per la formazione di catalizzatori di idrogenazione i composti di formula (I) in cui il metallo M è titanio nello stato di ossidazione +3 e "w" è 0, cioè è assente il gruppo opzionale R". Sono invece risultati vantaggiosi, per la formazione di certe composizioni catalitiche per la (co)polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine, certi composti di formula (I) in cui M è Ti o Zr, più preferibilmente Zr, nello stato di ossidazione + 4, e "w" è 1, senza tuttavia escludere in alcun modo l'utilizzo in tali processi di catalizzatori ottenuti da composti con M in stato +3. Si è inoltre trovato che per particolari utilizzi nel campo della (co)polimerizzazione possono risultare vantaggiose miscele di due o più complessi di formula (I), eventualmente comprendenti due o anche tre diversi metalli M, con stato di ossidazione uguale o diverso, come, ad esempio Ti(III) e Hf(IV) o Zr(IV) e Hf(IV), le quali sono comunque comprese nella portata della presente invenzione.

In accordo con il significato più ampio della presente invenzione, il gruppo R' schematicamente rappresentato con la suddetta formula (II) è un gruppo insaturo costituito da una molteplicità di unità monomeriche di tipo A e/o di tipo D, ed

PC

eventualmente U, come sopra specificate, senza alcuna limitazione di formula o sequenza nella catena. In tal senso, detta formula (II) deve essere intesa nel più generale significato di formula bruta di detto gruppo oligomerico, senza alcuna limitazione sulla sequenza di dette unità monomeriche o gruppi di unità monomeriche. Inoltre, poiché detti gruppi oligomerici di formula (II) sono ottenibili mediante polimerizzazione anionica in condizioni controllate, detta formula (II) deve essere necessariamente intesa, secondo la pratica usuale, come rappresentativa di una miscela di composti derivanti da un processo di polimerizzazione e pertanto aventi un numero di unità variabile, distribuito intorno ad un valore medio che costituisce il grado medio di polimerizzazione. Le insaturazioni possono essere di tipo olefinico, nelle unità monomeriche D derivate da un diene, o di tipo aromatico, nelle unità A derivate da un composto vinilaromatico.

Gruppi oligomerici di formula (II) in accordo con la presente invenzione possono essere costituiti da un singolo blocco di due o più unità D in sequenza, derivanti da una singola diolefina coniugata, possibilmente polimerizzata in parte con meccanismo 1-4 e in parte con meccanismo 1-2, secondo quanto noto dalla tecnica della polimerizzazione anionica, oppure da un singolo blocco di due o più unità A in sequenza, derivanti da un singolo composto vinilaromatico.

Compresi nella formula (II) sono inoltre i gruppi oligomerici formati da almeno due unità monomeriche A o almeno due unità monomeriche D, tra loro diverse, derivanti da due o più diolefine coniugate o due o più composti vinilaromatici.

Pure compresi nella formula (II) sono i gruppi oligomerici formati da almeno una unità monomerica D derivante da una diolefina coniugata, almeno una unità monomerica A derivata da un composto vinilaromatico e possibilmente almeno una



PZ

unità co-polimerizzabile U. Detti gruppi oligomerici possono avere una distribuzione statistica delle diverse unità monomeriche, oppure essere costituiti da blocchi più o meno omogenei di unità A o D o U, legati tra loro.

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, detta formula (II) rappresenta un oligomero a blocchi, preferibilmente di-blocco, in cui si distinguono un primo blocco formato da sole unità D legate tra loro, a sua volta legato con un secondo blocco essenzialmente formato da sole unità A. Con particolari metodi, comunque noti nella tecnica della co-polimerizzazione anionica per ottenere elastomeri, è anche possibile ottenere strutture a tre blocchi, uno di sole unità A, uno di sole unità D e uno comprendente unità A e D in sequenza statistica (denominate "tapered" secondo la tecnica nota). La sequenza con cui i blocchi sono legati tra loro e, rispettivamente, al metallo M e al gruppo  $R^I$ , alle estremità, può essere selezionata agevolmente dal tecnico medio in base alle tecniche di polimerizzazione disponibili, come si vedrà nel seguito. Preferibilmente il blocco D è legato al metallo M.

Tipiche diolefine polimerizzabili per via anionica per formare unità monomeriche di tipo D sono le 1,3-diolefine aventi da 4 a 20, preferibilmente da 4 a 10 atomi di carbonio, quali, ad esempio, 1,3-butadiene, isoprene, cloroprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 2-metil-1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 4,5-dietil-1,3-ottadiene, 3-butil-1,3-ottadiene, oppure certe ciclodiolefine, come ad esempio 1,3-cicloesadiene.

Tipici composti vinilaromatici polimerizzabili per via anionica per formare unità monomeriche di tipo A sono i composti in cui un gruppo con carattere aromatico (anche eteroaromatico) è legato in posizione  $\alpha$  ad un gruppo vinilico, cioè olefinico primario, ad esempio, stirene, 4-ter-butilstirene, alfa-metilstirene, o-metilstirene, p-metilstirene, vinilnaftalene, 2-vinilfurano e 2-vinil-piridina. Composti

R

vinilaromatici preferiti sono quelli idrocarbilici aventi da 8 a 15 atomi di carbonio, particolarmente stirene.

Tipici composti copolimerizzabili con i precedenti, adatti per formare unità monomeriche di tipo U, sono ad esempio, gli esteri acrilici e metacrilici, quali metilmetacrilato, etilmetacrilato, acrilonitrile, acrilato di metile, t-butilacrilato, metil-2-etilacrilato, metil-2-fenilacrilato.

Gruppi R' particolarmente preferiti sono quelli in cui la somma degli indici ( $x + y + z$ ) è compresa tra 2 e 15. Secondo un particolare aspetto, "z" è uguale a 0, e ( $x + y$ ) è compreso tra 2 e 15. Secondo un altro particolare aspetto, "x" e "z" sono entrambi uguali a 0 e detto gruppo R' è costituito da un oligomero di un diene coniugato D avente un grado medio di polimerizzazione da 2 a 15.

Il gruppo R<sup>I</sup> in formula (II) rappresenta preferibilmente un gruppo alifatico, cicloalifatico, aromatico o alchilaromatico avente da 1 a 20, preferibilmente da 2 a 10, più preferibilmente da 3 a 6, atomi di carbonio ed è derivato dal residuo organico dell'iniziatore di polimerizzazione nel processo di preparazione di detto gruppo oligomerico di formula (II). Tipici significati non limitativi del gruppo R<sup>I</sup> sono, ad esempio, ter-butile, n-butile, isopropile, n-esile, cicloesile, benzile, fenile, toluile.

Il gruppo R'' in formula (I) può assumere uno qualsiasi dei significati generici o specifici ad esso normalmente attribuiti nella letteratura tecnica di settore con riferimento ad un sostituyente non ciclopentadienilico del metallo M in un complesso metallocenico. Può pertanto essere inorganico o organico, con carattere più o meno anionico a seconda delle relative elettronegatività dei suoi atomi costituenti. Una seconda estremità di detto gruppo può anche essere unita al gruppo R<sub>6</sub> in formula (I), per formare complessivamente una struttura ciclica comprendente il metallo M, come, ad esempio, nel caso di un gruppo divalente tetrametilene  $-(CH_2)_4-$ , o il gruppo 1,4-

RZ

tetrametilendiossi  $-O-(CH_2)_4-O-$ .

Esempi non limitativi di classi di sostituenti che possono essere rappresentati in tal caso da R" sono, idrogeno, alogeno, quale cloro o bromo, un gruppo  $C_1-C_{20}$  alchile o alchilarile, un gruppo  $C_3-C_{20}$  allile, un gruppo  $C_3-C_{20}$  alchilsilile, un gruppo  $C_5-C_{20}$  cicloalchile, un gruppo  $C_6-C_{20}$  arile o arilalchile, un gruppo  $C_1-C_{20}$  alcossido o tioalcossido, un gruppo  $C_2-C_{20}$  carbossilato o carbammato, un gruppo  $C_2-C_{20}$  dialchilammide e un gruppo  $C_4-C_{20}$  alchilsililammide. Tipici esempi sono idruro, alogenuro, specialmente cloruro o bromuro, un gruppo alchile lineare o ramificato quale metile, etile, butile, isopropile, isoamile, ottile, decile, benzile, un gruppo alchilsilile quale, ad esempio, trimetilsilile, trietilsilile o tributilsilile, un gruppo cicloalchile quale ciclopentile, cicloesile, 4-metilcicloesile, un gruppo arile quale fenile o toluile, un gruppo alcossile o tioalcossile quale metossile, etossile, iso- o sec-butossile, etilsolfuro, un gruppo carbossilato quale acetato, trifluoroacetato, propionato, butirrato, pivalato, stearato, benzoato, o ancora, un gruppo dialchilammide quale dietilammide, dibutilammide, o alchilsililammide, quale bis(trimetilsilil)ammide o etiltrimetilsililammide. Tra i suddetti, idrogeno e i gruppi organici alchile, alchilammide e alchilsilile aventi da 1 a 20 atomi di carbonio sono preferiti.

Secondo un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione, entrambi i gruppi R' e R" sono indipendentemente gruppi oligomerici di formula (II). Complessi metallocenici di questo tipo esibiscono una stabilità particolarmente elevata, pur mantenendo eccellenti attività quando impiegati come componenti di catalizzatori. I due gruppi R' e R" possono rappresentare due diversi gruppi di formula (II) legati allo stesso metallo M, oppure, ancor più preferibilmente, possono avere sostanzialmente la stessa formula perché ottenuti con il medesimo processo di



polimerizzazione anionica. All'occorrenza, detti complessi possono anche comprendere i due gruppi R' e R'' aventi in comune lo stesso gruppo terminale R<sup>1</sup>, così da formare con il metallo M una struttura ciclica. Complessi di questo tipo sono ottenibili a partire da un gruppo dianionico vivente, come meglio specificato nel seguito.

Ciascuno dei detti atomi o radicali R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub>, legati ad un gruppo  $\eta^5$ -ciclopentadienilico nel complesso di formula (I), può essere indipendentemente idrogeno, alogeno o un qualsiasi gruppo idrocarbilico, avente da 1 a 20, preferibilmente da 1 a 10, atomi di carbonio, all'occorrenza sostituito con adatti eteroatomi, quali, ad esempio, Si, Ge, O, F, Cl o Br. Esempi tipici, non limitativi, di tali radicali sono idrogeno, metile, etile, propile, isopropile, butile, sec-butile, isobutile, ter-butile, esile, 2-etilbutile, ottile, decile, dodecile, esadecile, ottadecile, cicloesile, metilcicloesile, etilcicloesile, 2,4,6-trimetilcicloesile, ottilcicloesile, fenile, metilfenile, etilfenile, difenile, 2,4,6-trimetilfenile, ottilfenile, benzile, 4-metilbenzile, difenilmetile, trifluorometile, perfluoroetile, pentafluorofenile, 3,4,5-trifluorofenile, diclorofenile, clorofluorofenile, triclorometile, 2-metossietile, 2-trifluorometilossietile, 4-metossifenile e 4-etossifenile, trimetilsilile, trietilsilile.

Inoltre, analogamente a quanto già noto in letteratura per altri complessi ciclopentadienilici dei metalli del gruppo 4 della tavola periodica, due o anche più di detti radicali di adatta struttura possono essere legati fra loro per dare una struttura ciclica o anche policiclica, satura, insatura o aromatica, avente almeno un legame comune ("condensata", secondo il termine normalmente utilizzato) con detto anello ciclopentadienilico. Sono esempi non limitativi di dette strutture cicliche condensate in accordo con la presente invenzione, i gruppi indenile e fluorenile, eventualmente ulteriormente sostituiti, e i gruppi corrispondenti ottenuti per idrogenazione dei loro

R

anelli aromatici.

Inoltre, secondo la presente invenzione, un qualsiasi radicale o gruppo condensato legato a detto primo gruppo  $\eta^5$ -ciclopentadienilico, può essere a sua volta unito covalentemente con detto gruppo  $R_6$  a formare una struttura ciclica cosiddetta "a ponte", secondo la terminologia correntemente utilizzata nel settore, che comprende nel ciclo anche detto metallo M.

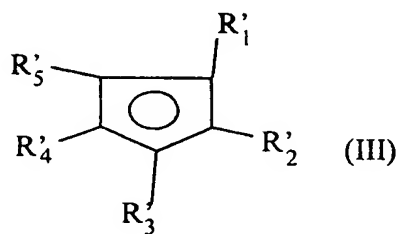
Esempi tipici, non limitativi, di detto primo gruppo ciclopentadienilico in formula (I) sono ciclopentadienile, 1,2,3-trimetilciclopentadienile, 1,2,4-trimetilciclopentadienile, pentametilciclopentadienile, indenile, fluorenile, 4,5,6,7-tetraidroindenile, 1,3-dimetil-4,5,6,7-tetraidroindenile, 1,2,3-trimetil-indenile, ottaidrofluorenile, i gruppi benzocicloalchilpentadienilici descritti nella domanda di brevetto italiano N. MI00A000680.

Detto gruppo  $R_6$  di formula (I), secondo la presente invenzione, rappresenta, nella sua forma più generale, un qualsiasi gruppo organico o inorganico legato al metallo M, avente carattere più o meno anionico a seconda delle relative elettronegatività dei suoi atomi costituenti, in analogia con l'usuale definizione di un legante generico del metallo in un complesso metallocenico.  $R_6$  può pertanto assumere, ad esempio, uno qualsiasi dei significati precedentemente menzionati per il gruppo  $R''$ . Può essere idrogeno, un alogeno o un gruppo alchile, cicloalchile, arile, alcossi, arilossi, ammido o carbossi, avente da 1 a 30, preferibilmente da 1 a 20, atomi di carbonio. Una seconda estremità di  $R_6$  può anche essere unita al gruppo  $R''$ , o preferibilmente a detto primo gruppo ciclopentadienilico in formula (I), per formare complessivamente una struttura ciclica comprendente il metallo M, come, ad esempio, nel caso di un gruppo divalente tetrametilene  $-(CH_2)_4-$ , o il gruppo 1,4-tetrametilendiossi  $-O-(CH_2)_4-O-$ , i gruppi 1,2-etilenbis- $\eta^5$ -ciclopentadienilici.

R

Esempi non limitativi di classi di sostituenti che possono essere rappresentati in tal caso da  $R_6$  sono, idruro, alogenuro, quale cloruro o bromuro, un gruppo  $C_1-C_{20}$  alchile o alchilarile, un gruppo  $C_3-C_{20}$  allile, un gruppo  $C_3-C_{20}$  alchilsilile, un gruppo  $C_5-C_{20}$  cicloalchile, un gruppo  $C_6-C_{20}$  arile o arilalchile, un gruppo  $C_1-C_{20}$  alcossido o tioalcossido, un gruppo  $C_2-C_{20}$  carbossilato o carbammato, un gruppo  $C_2-C_{20}$  dialchilammide e un gruppo  $C_4-C_{20}$  alchilsililammide. Tipici esempi sono idruro, cloruro metile, etile, butile, isopropile, isoamile, ottile, decile, benzile, trimetilsilile, trietilsilile o tributilsilile, ciclopentile, cicloesile, 4-metilcicloesile, fenile o toluile, metossile, etossile, iso- o sec-butossile, etilsolfuro, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirrato, pivalato, stearato, benzoato, dietilammide, dibutilammide, bis(trimetilsilil)ammide o etiltrimetilsililammide. Tra i suddetti, idrogeno e i gruppi organici alchile, alchilammide e alchilsilile aventi da 1 a 20 atomi di carbonio sono preferiti.

Secondo un particolare aspetto preferito della presente invenzione, detto  $R_6$  comprende un secondo gruppo ciclopentadienilico,  $\eta^5$ -coordinato al metallo M, e può essere eventualmente legato mediante un legame covalente anche ad un qualsiasi atomo non monovalente di detto primo gruppo ciclopentadienilico, preferibilmente in sostituzione del gruppo  $R_1$ , per formare, come si è detto, una struttura ciclica a ponte comprendente lo stesso metallo M. In particolare, detto gruppo  $R_6$  può assumere la seguente formula (III):



in cui ciascuno dei diversi gruppi  $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4$  e  $R'_5$ , è scelto indipendentemente

82

tra uno qualsiasi dei diversi significati menzionati in precedenza con riferimento ai gruppi  $R_1, R_2, R_3, R_4$  e  $R_5$  di detto primo gruppo ciclopentadienilico. Preferibilmente, nel caso detto gruppo di formula (III) sia legato a detto primo gruppo ciclopentadienilico, a formare una struttura ciclica cosiddetta "a ponte", detti gruppi  $R_1$  e  $R'_1$  formano insieme un gruppo divalente avente da 1 a 20, preferibilmente da 2 a 15, atomi di carbonio e contenente possibilmente anche atomi scelti tra silicio, germanio e alogeni, specialmente fluoro. Tipici esempi non limitativi di tali gruppi divalenti sono metilene, 1,2-etilene, 1,3-propilene, 1,4-butilene, 1,4-but-2-enilene, dimetilsililene, dietilsililene, 1,2-tetrametildisililene, 1,2-xililene, 1,3-xililene, 1,2-fenilenmetilene, dimetilgermilene, 1,3,cicloesilene.

Esempi non limitativi dei gruppi  $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4$  e  $R'_5$  sono idrogeno, metile, etile, propile, isopropile, butile, sec-butile, isobutile, ter-butile, esile, 2-etilbutile, ottile, decile, dodecile, esadecile, ottadecile, cicloesile, metilcicloesile, etilcicloesile, 2,4,6-trimetilcicloesile, ottilcicloesile, fenile, metilfenile, etilfenile, difenile, 2,4,6-trimetilfenile, ottilfenile, benzile, 4-metilbenzile, difenilmetile, trifluorometile, perfluoroetile, pentafluorofenile, 3,4,5-trifluorofenile, diclorofenile, clorofluorofenile, triclorometile, 2-metossietile, 2-trifluorometilossietile, 4-metossifenile e 4-etossifenile, trimetilsilile, trietilsilile.

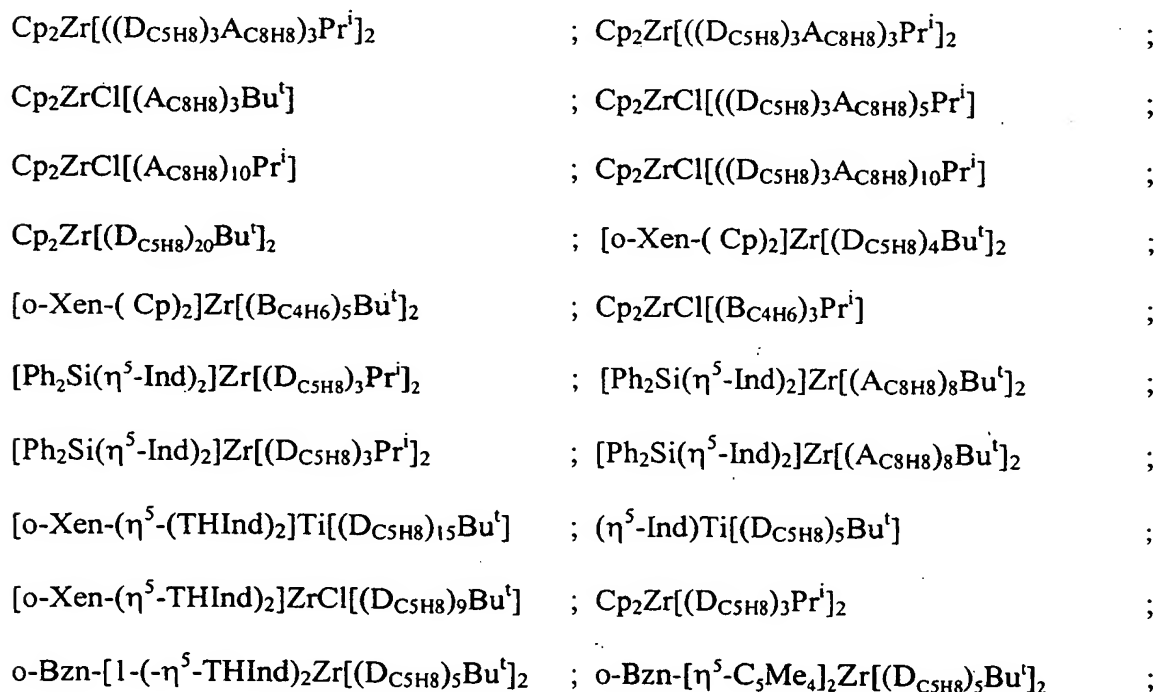
Secondo un altro aspetto della presente invenzione,  $R_6$  rappresenta un gruppo organico legato al metallo M con un atomo scelto tra N, P, O o S, ad esempio, un qualsiasi gruppo ammido di formula  $R_7R_8N-$ , fosfido di formula  $R_7R_8P-$ , ossi di formula  $R_7O-$ , tio di formula  $R_7S-$ , in cui detti gruppi  $R_7$  e  $R_8$  possono assumere uno qualsiasi dei suddetti significati specificati per uno qualsiasi dei gruppi  $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4$  o  $R'_5$ . Tra questi sono risultati di particolare interesse quelli in cui il gruppo  $R_7$  è un gruppo divalente, preferibilmente avente da 1 a 5 atomi di carbonio, legato a ponte

anche a detto primo gruppo ciclopentadienilico in formula (I), in sostituzione di R<sub>1</sub>.

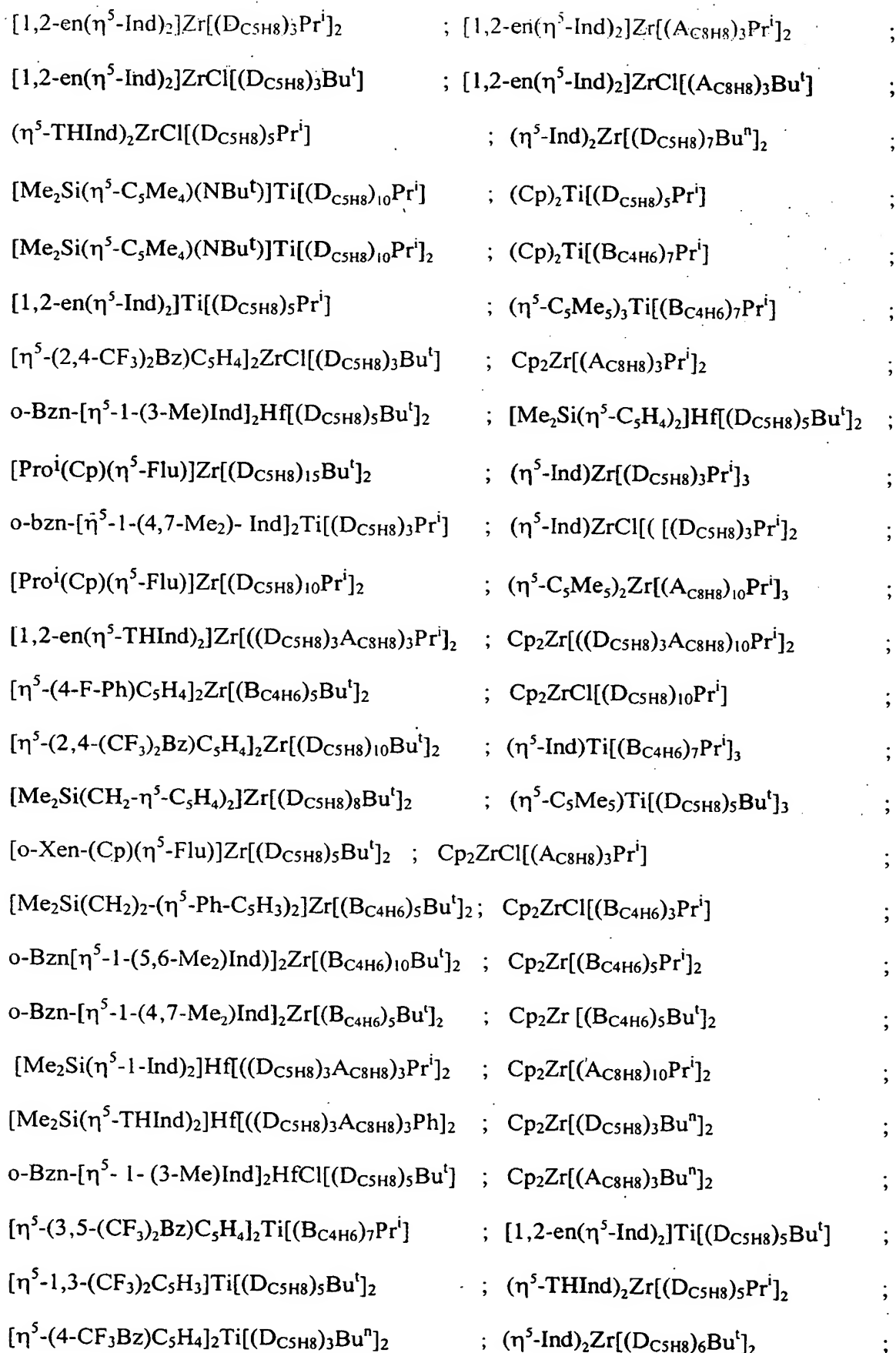
Complessi particolarmente preferiti per la semplicità di preparazione, secondo la presente invenzione, sono i complessi di formula (I) in cui detto primo e detto secondo gruppo ciclopentadienilico sono uguali tra loro. Tra questi, sono stati trovati ancora più vantaggiosi per gli scopi della presente invenzione i complessi bis(tetraidroindenilici), eventualmente alchilsostituiti sull'anello ciclopentadienilico oppure uniti tra loro mediante un gruppo divalente "a ponte", secondo quanto descritto in precedenza.

Secondo un ulteriore aspetto particolare della presente invenzione, detto gruppo R<sub>6</sub> può rappresentare un ulteriore gruppo oligomerico avente formula (II), per formare un complesso metallocenico comprendente detto primo gruppo ciclopentadienilico e, rispettivamente, due o tre gruppi oligomerici di formula (II), secondo che il metallo M abbia stato di ossidazione (III) o (IV).

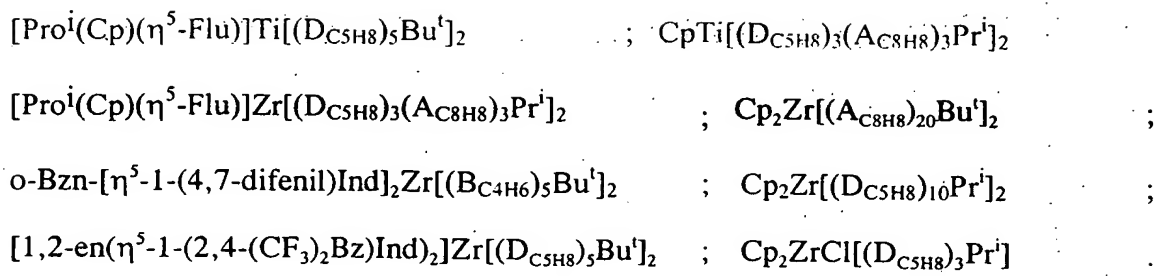
Esempi non limitativi di complessi di formula (I) in accordo con la presente invenzione sono di seguito elencati:



PC



PL



Legenda: Cp =  $\eta^5$ -ciclopentadienil; Pr<sup>i</sup> = isopropil; D<sub>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></sub> = (unità monomerica derivata da isoprene); A<sub>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub></sub> = (unità monomerica derivata da stirene); B<sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></sub> = (unità monomerica derivata da butadiene); Bu<sup>n</sup> = normalbutil; Bu<sup>t</sup> = terziarbutil; Me=metile, Et=etile, Bz=benzile, Pro<sup>i</sup>=2,2-isopropilidene, Ph= fenile, Ind=indenile, THInd=4,5,6,7-tetraidro-indenile, Flu=fluorenil, 1,2-en=1,2-etilidene, Ph<sub>2</sub>Si=difenilsililene, Me<sub>2</sub>Si=dimetilsililene, o-Xen = orto-xililene, o-Bzn=orto-benzilidene.

---

È pure compresa nella portata della presente invenzione qualsiasi miscela o composizione comprendente almeno uno dei detti complessi di formula (I), e in particolare qualsiasi miscela di due o più detti complessi di formula (I).

Non sono comunque esclusi dalla portata della presente invenzione, i composti metallocenici polinucleari costituiti da due o più composti metallocenici, ciascuno dei quali ha una struttura corrispondente ad un composto compreso nella suddetta formula (I), uniti tra loro mediante uno o più legami covalenti tra due o più gruppi legati a ciascun metallo, in quanto ovvi equivalenti dei medesimi.

Neppure esclusi dalla portata della presente invenzione sono i complessi di formula (I) comprendenti uno o più composti coordinanti neutri, normalmente detti anche basi di Lewis, i quali non sono stati intenzionalmente rappresentati in formula (I) meramente per ragioni di semplificazione descrittiva. Tali basi di Lewis, come noto, possono formare addotti stabili e isolabili in forma pura, oppure una sfera di

PC

coordinazione in soluzione, con i complessi aventi una carenza coordinativa, quali quelli in accordo con la presente invenzione.

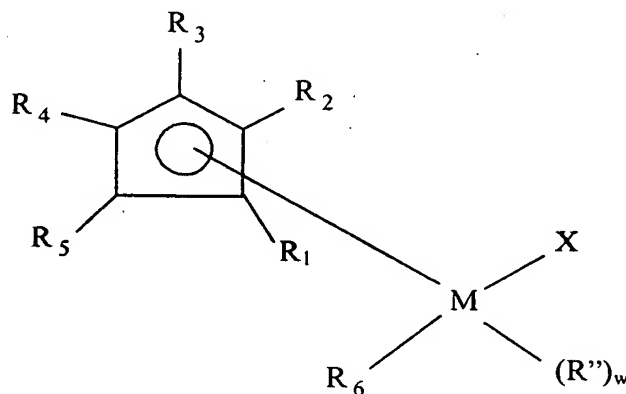
Secondo un altro aspetto della presente invenzione, i suddetti complessi di formula (I) possono anche essere supportati su adatti solidi, come ad esempio certi materiali attivi quali il magnesio cloruro, nella polimerizzazione di tipo Ziegler-Natta, oppure inerti, preferibilmente comprendenti ossidi di Si e/o Al, quali, ad esempio, silice, allumina o silicoalluminati, allo scopo di produrre componenti di catalizzatori solidi, più convenienti dei corrispondenti catalizzatori solubili in certi processi industriali, in quanto permettono, ad esempio, di separare facilmente, per filtrazione, il catalizzatore dal prodotto di reazione. Per la supportazione di detti complessi il tecnico del ramo può fare riferimento ad una qualsiasi delle tecniche note, comprendenti normalmente il contatto, in un adatto mezzo liquido inerte, tra il detto complesso di formula (I) e il supporto, eventualmente attivato per riscaldamento a temperature superiori a 200 °C o per contatto con altri componenti, quali composti organometallici come alluminio alchili, composti coordinanti quali alcoli, ammine, fosfine e altre basi di Lewis. Sono inoltre compresi nella portata della presente invenzione i complessi, e i sistemi catalitici su di essi basati, che siano stati supportati su un solido mediante funzionalizzazione di quest'ultimo e formazione di un legame covalente tra il solido ed un complesso metallocenico compreso nella precedente formula (I).

I complessi secondo la presente invenzione possono essere preparati secondo le modalità e i procedimenti tipici della chimica metallorganica. In particolare possono essere preparati mediante un procedimento che prevede la reazione di un adatto composto metallorganico oligomerico con un adatto precursore metallocenico, secondo le modalità di una reazione di sostituzione nucleofila, come riportate, ad



esempio, nella pubblicazione "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press Ltd., vol. 3, pag. 331-426, 560-599 (1982).

Forma pertanto un secondo oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di un complesso metallocenico avente la precedente formula (I), comprendente il mettere in contatto e far reagire, nelle opportune proporzioni, un precursore metallocenico avente la seguente formula (IV):



in cui: i diversi simboli M, R'', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> e "w" possono assumere uno qualsiasi dei significati generali, preferiti o specifici, menzionati per i corrispondenti simboli nella formula (I), e  
X rappresenta un adatto gruppo anionico uscente in una reazione di sostituzione nucleofila sul metallo M;

con un composto metallorganico avente la seguente formula (V):



in cui: i diversi simboli A, D, U, R<sup>I</sup>, "x", "y" e "z" possono assumere uno qualsiasi dei significati generali, preferiti o specifici, menzionati per i corrispondenti simboli nella formula (II), e

M' è un metallo scelto tra i metalli dei gruppi 1 o 2 della tavola periodica degli elementi,

T è un qualsiasi adatto anione organico o inorganico, oppure un altro

PC

gruppo di formula  $(A_x D_y U_z)R^t$ ,

"t" assume valore 0 se  $M'$  è un metallo del gruppo 1, e valore 1 se  $M'$  è un metallo del gruppo 2 della tavola periodica.

fino ad ottenere il desiderato composto di formula (I).

Detto processo in accordo con la presente invenzione è convenientemente condotto in condizioni relativamente blande, tipiche delle reazioni metallorganiche, preferibilmente in presenza di un adatto solvente inerte e a temperature comprese tra  $-60$  e  $+100^\circ\text{C}$ , più preferibilmente tra  $-20^\circ\text{C}$  e  $+40^\circ\text{C}$ . La reazione è usualmente molto rapida e giunge a completamento in tempi preferibilmente compresi tra 5 minuti e due ore, in dipendenza degli altri parametri di reazione. Solventi adatti allo scopo sono in generale le sostanze non reattive verso i reagenti utilizzati, le quali siano liquide alla temperatura di reazione. Tipici solventi di questo tipo sono i solventi idrocarburici quali cicloesano, esano, eptano, toluene, etilbenzene.

Il precursore di formula (IV) e il composto metallorganico di formula (V) sono posti in contatto con rapporti atomici  $M'/M$  generalmente intorno al valore stechiometrico della reazione, cioè, ad esempio,  $1/1$ ,  $2/1$  o  $3/1$  a seconda che si desideri ottenere un complesso comprendente rispettivamente 1, 2 o 3 gruppi insaturi oligomerici di formula (II). Tale valore può anche essere un numero decimale compreso tra 1 e 3, nel caso si desideri ottenere alla fine un prodotto costituito da una miscela di complessi con diverso numero di sostituenti oligomerici. Ad esempio, se si desidera ottenere una miscela equimolare di due complessi di zirconio bis(indenile) rispettivamente con uno e due sostituenti oligomerici, il precursore, ad esempio bis(indenil) $\text{ZrCl}_2$ , viene fatto reagire con il sale oligomerico, ad es.  $\text{Li(isoprene)}_6\text{Bu}^t$ , con un rapporto molare sale/complesso circa uguale a 1,5, per ottenere una miscela di complessi schematicamente rappresentabile con la formula bruta

PC

bis(indenil)Zr[(isoprene)<sub>6</sub>]<sub>1,5</sub>Cl<sub>1,5</sub>.

Nel caso dei rapporti 2/1 o 3/1, la struttura del precursore è più opportunamente selezionata in modo che rispettivamente 2 o 3 gruppi uscenti siano disponibili sul metallo M. Un leggero eccesso, fino a circa il 15% in moli, di composto metallorganico (V), può favorire il completamento della reazione desiderata.

Le modalità di contatto dei detti due reagenti non sono particolarmente critiche e possono essere scelte dall'esperto dell'arte sulla base delle note tecniche utilizzate nella chimica metallorganica per la conduzione delle reazioni di sostituzione sui complessi. Preferibilmente, una soluzione del composto di formula (V) viene aggiunta lentamente e sotto energica agitazione ad una soluzione o sospensione del precursore di formula (IV). In generale è sempre preferibile operare in modo che non si formino locali eccessi di uno dei due reagenti.

In accordo con quanto sopra, detto precursore di formula (IV) è costituito da un composto metallocenico in cui almeno un gruppo X è un buon gruppo uscente in presenza di un composto metallorganico con forti caratteristiche anioniche ed elevata nucleofilicità, quale il composto di formula (V), che appartiene alla classe dei metalloalchili. X è, in generale, un gruppo capace di formare un anione con bassa nucleofilicità. Tipicamente può essere alogenuro, quale cloruro o bromuro, un gruppo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> alchilsilile, un gruppo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alcossido o tioalcossido, un gruppo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> carbossilato o carbammato, un gruppo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> dialchilammide e un gruppo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> alchilsililammide. Tipici esempi sono cloruro o bromuro, trimetilsilile, trietilsilile o tributilsilile, metossile, etossile, iso- o sec-butossile, etilsolfuro, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirrato, pivalato, stearato, benzoato, dietilammide, dibutilammide, bis(trimetilsilil)ammide o etiltrimetilsililammide. Tra i suddetti, il gruppo cloruro è preferito.

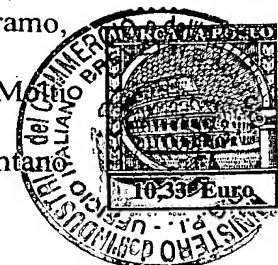
PC

Gli altri gruppi e sostituenti del precursore di formula (IV) sono corrispondentemente scelti dal tecnico del ramo in base alla struttura del complesso metallocenico di formula (I) che si desidera ottenere. Nel caso si desideri preparare un complesso metallocenico avente due o tre gruppi oligomerici insaturi di formula (II) tra loro uguali, il precursore di formula (IV) può essere convenientemente scelto tra i complessi in cui anche i gruppi  $R_6$  e  $R''$  sono costituiti da uno dei suddetti buoni gruppi uscenti, come definiti per il significato del gruppo X. In tal caso,  $R_6$  e  $R''$  sono entrambi preferibilmente cloruro.

È anche possibile, secondo una variante del presente procedimento, preparare complessi di formula (I) con 2 o 3, preferibilmente 2, gruppi insaturi oligomerici aventi diversa struttura. Allo scopo si conduce il procedimento in due o anche tre stadi successivi, facendo reagire in ogni stadio un diverso composto organometallico di formula (V).

In certi casi, quando M è titanio, è stato osservato che il composto organometallico (V) può avere un effetto riduttivo (per beta-eliminazione) sul precursore di formula (IV), specialmente se utilizzato in eccesso rispetto allo stechiometrico, permettendo di ottenere un complesso di Ti(III) anche a partire da un precursore contenente Ti(IV) e operando a temperature relativamente alte, in genere maggiori di 10 °C. Lo stesso complesso di Ti(III) è stato ottenuto a partire dal corrispondente precursore contenente Ti(III). A temperature inferiori a 10 °C, e più in generale con precursori metallocenici di titanio più stabilizzati, quali, ad esempio, quelli comprendenti due gruppi indenile o pentametilciclopentadienile, è invece possibile ottenere complessi di formula (I) del titanio (IV) con due gruppi oligomerici. Per un caso illustrativo del diverso comportamento del titanio in funzione della temperatura di reazione, si rimanda ai successivi esempi 8 e 9.

Il precursore metallocenico di formula (IV) può essere generalmente preparato mediante una delle adatte metodologie note nell'arte per la sintesi di composti metallocenici dei metalli del gruppo 4. Tali metodologie e le loro numerose varianti sono ampiamente descritte nella letteratura accessibile al tecnico del ramo, ad esempio nel menzionato "Comprehensive Organometallic Chemistry". Molti precursori metallocenici di Ti e Zr in cui, in formula (IV), X e R" rappresentano cloruro o metile sono prodotti disponibili commercialmente.



Il composto metallorganico di formula (V) è costituito da un metallo idrocarbile insaturo in cui detto gruppo anionico  $[(A_xD_yU_z)R^I]$  corrisponde al detto gruppo oligomerico di formula (II). Il metallo M' può essere un metallo alcalino, quale litio, sodio, potassio, o alcalino terroso, quale magnesio o calcio. Litio e sodio sono preferiti. Se M' appartiene al gruppo 2, esso è preferibilmente magnesio e il composto di formula (V) comprende un secondo controanione T che è preferibilmente costituito da un anione inorganico, specialmente un idruro o un alogenuro, ad esempio cloruro o bromuro, oppure può essere un secondo gruppo idrocarbिलico oligomerico  $[(A_xD_yU_z)R^I]$ .

Il composto metallorganico di formula (V) viene generalmente utilizzato nella pratica in forma di soluzione in un solvente idrocarburico, come ottenuto dal procedimento di sintesi, senza isolarlo come composto puro. Esso viene preferibilmente preparato mediante una delle note tecniche di polimerizzazione anionica vivente. Alcune delle numerosissime pubblicazioni su tale argomento sono menzionate di seguito, a titolo esemplificativo:

H.I. Hsieh, R.P. Quirk, Anionic Polymerization, Dekker Ed. (1996)

M. Morton, Anionic Polymerization: Principles and Practice, Academic Press, 1983

J. Mulvaney et alii, Advances in Polymer Science, 3, 106 (1961)

W. Gebert et alii, Die Makromolekulare Chemie, 144, 97 (1971)

M. Morton et alii, J. Polym. Sci.: Part C, 1, 311 (1963)

M. Morton et alii, J. Polym. Sci.: Part A, 1, 1735 (1963)

F. M. Brower et alii, J. Polym. Sci.: Part A, 1, 1749 (1963)

A. Guyot et alii, J. Macromol. Sci.-Chem. A4(1) 107 (1970)

Secondo una tecnica preferita, ad una soluzione di un adatto iniziatore viene aggiunto progressivamente, sotto agitazione, il desiderato quantitativo di monomero polimerizzabile. La reazione procede con il meccanismo tipico della polimerizzazione anionica, cosiddetta vivente in quanto il terminale anionico della catena polimerica rimane attivo nel tempo e permette di incorporare ulteriori quantità di monomero, anche diverso dal monomero iniziale, se questo viene aggiunto alla miscela di reazione. Si possono così realizzare oligomeri formati da blocchi di monomeri diversi, oppure con distribuzione statistica, o ancora da blocchi intervallati da tratti di catena con distribuzione statistica (tapered). Al termine, diversamente da quanto in uso nella preparazione di polimeri o oligomeri con questa tecnica, la catena polimerica vivente, costituente il detto composto metallorganico di formula (V), non viene bloccata, ma fatta reagire come tale con il precursore metallocenico di formula (IV).

Detta preparazione viene generalmente condotta secondo la tecnica nota, a temperature comprese tra  $-80$  e  $+80$  °C, preferibilmente tra  $-30$  e  $+20$  °C, in solventi idrocarburici, possibilmente contenenti piccole quantità di composti aprotici polari, quale il tetraidrofurano, per ottenere particolari distribuzioni delle unità monomeriche in catena.

Adatti iniziatori di polimerizzazione anionica sono i composti di formula  $M'TR^1$ , in cui il significato di  $M'$ , T, "t" e  $R^1$  è quello precedentemente specificato. Esempi di classi di tali composti sono litio alchili, litioarili, sodioalchili,

PC

magnesioalchilalogenuri (composti di Grignard). In certi casi, comunque compresi nella presente invenzione, il gruppo  $R^1$  può essere un gruppo dianionico legato a due atomi di metallo  $M'$ . L'uso di tali gruppi dianionici come iniziatori permette di ottenere gruppi oligomerici divalenti che, come detto in precedenza, si legano al metallo  $M$  nel complesso di formula (I) formando una struttura ciclica comprendente il metallo stesso, oppure, se fatti reagire in presenza di una maggiore concentrazione di precursore metallocenico, possono formare complessi dinucleari. Secondo una tecnica nota, l'iniziatore può anche essere ottenuto per reazione di un adatto monomero insaturo, ad esempio stirene o isoprene, con un metallo alcalino, quale sodio o potassio. Anche in tal caso si formano iniziatori dianionici.

Preferibilmente si utilizzano come iniziatori composti organici del litio, quali, ad esempio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, ter-butil litio, n-pentil litio, benzil litio, 1,4-dilitio-n-butano, 1,5-dilitio-pentano, 1,2-dilitio-difenil etano.

Secondo un'altra tecnica, detto composto metallorganico di formula (V) può anche essere preparato per metallazione di un oligomero insaturo opportunamente preparato mediante una qualsiasi delle adatte tecniche di polimerizzazione o co-polimerizzazione dei dieni coniugati, dei composti vinilaromatici ed eventualmente degli altri monomeri co-polimerizzabili precedentemente menzionati. Tali tecniche possono essere di tipo radicalico, di tipo catalitico, ad esempio mediante i noti catalizzatori di tipo Ziegler-Natta, inclusi i catalizzatori metallocenici, o di tipo anionico. Gli oligomeri (talvolta anche a catena relativamente lunga) così ottenuti sono fatti reagire con un adatto agente metallante, quale ad esempio un metallo alcalino o un composto alchilico di un metallo dei gruppi 1 o 2 della tavola periodica, per ottenere il desiderato composto organometallico di formula (V).

PC

I complessi di formula (I) in accordo con la presente invenzione sono sorprendentemente stabili nel tempo anche a temperatura ambiente o superiore. Vengono pertanto risolti gli evidenti problemi di conservazione nel tempo, che invece costituiscono un serio inconveniente nell'utilizzo dei complessi metallocenici, specialmente alchilici, noti nell'arte.

I suddetti complessi di formula (I) si sono inoltre rivelati particolarmente vantaggiosi nella formazione di composizioni aventi eccellente attività catalitica nella polimerizzazione delle olefine. In particolare, essi permettono di preparare composizioni catalitiche mediante reazione con gli attivatori ionizzanti noti nell'arte, senza aggiunta di alluminioalchili, come co-attivatori organometallici, riducendo così drasticamente la quantità di residui metallici presenti nel polimero olefinico ottenuto al termine del processo.

Un ulteriore vantaggio di detti complessi di formula (I) è costituito dalla possibilità di regolare al valore desiderato la lunghezza di catena dei gruppi oligomerici di formula (II), secondo le suddette modalità della tecnica di polimerizzazione anionica. È pertanto possibile ottenere complessi di formula (I) con solubilità ottimale in certi solventi quali gli idrocarburi, specialmente gli idrocarburi alifatici, favorita dalla presenza di un gruppo oligomerico con catena relativamente lunga avente caratteristiche lipofile.

La presente invenzione è ulteriormente descritta mediante gli esempi che seguono, i quali sono comunque riportati a scopo di mera illustrazione e non rivestono in alcun modo carattere limitativo della portata complessiva dell'invenzione stessa.

#### ESEMPI

Negli esempi che seguono sono state utilizzate le tecniche analitiche e le



PC  
metodologie di caratterizzazione sotto elencate e brevemente descritte.

La caratterizzazione mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  è effettuata su spettrometro di risonanza magnetica nucleare mod. Bruker® MSL-300.

Nelle FIGURE 1, 2, 3 e 4 qui allegate sono riportati, gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  di alcuni dei complessi ottenuti in accordo con i successivi esempi, allo scopo di ulteriore caratterizzazione. In ciascuna figura è anche riportata l'assegnazione dei segnali più caratteristici dello spettro.

La caratterizzazione dei prodotti e intermedi organici mediante gascromatografia/spettrografia di massa (GC-massa) è stata eseguita con uno strumento Finnigan® TSQ 700.

La misura dei pesi molecolari dei polimeri olefinici e degli oligomeri dienici è stata effettuata mediante Cromatografia di Gel-Permeazione (GPC). Le analisi dei campioni sono state eseguite in 1,2,4-tricloro-benzene (stabilizzato con Santonox®) a  $135\text{ }^\circ\text{C}$  con un cromatografo WATERS® 150-CV, utilizzando come rivelatore un rifrattometro differenziale Waters. La separazione cromatografica è stata ottenuta con un set di colonne  $\mu$ -Styragel HT (Waters) di cui tre con dimensione dei pori  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5\text{ \AA}$  rispettivamente, e due con dimensione dei pori  $10^6\text{ \AA}$ , impostando una velocità di flusso dell'eluente di  $1\text{ ml/min}$ . I dati sono stati acquisiti ed elaborati tramite il software Maxima 820 versione 3.30 (Millipore®); il calcolo dei pesi molecolari medi numerale ( $M_n$ ) e ponderale ( $M_w$ ) è stato effettuato mediante calibrazione universale, scegliendo per la taratura standards di polistirene con pesi molecolari compresi nell'intervallo 6.500.000 - 2.000.

La caratterizzazione dei prodotti oligomerici di formula (II) nelle soluzioni preparate per oligomerizzazione anionica vivente è stata effettuata prelevando una aliquota che viene spenta con MeOH e HCl al 37% ed estratta con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'estratto



R

organico si lava con acqua fino a pH neutro, si anidrifca su  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , si filtra e si evapora il solvente, ottenendo un olio che viene analizzato mediante le tecniche GPC e  $^1\text{HNMR}$  sopra menzionate. La caratterizzazione mediante NMR è basata su tecniche note, ad esempio, secondo quanto descritto nelle pubblicazioni: J. A. Frankland et alii, *Spectrochimica Acta*; vol 47A N° 11, pp 1511-24 (1991); H. Sato et alii, *J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry*, vol 17, pp 3551-58 (1979); T. Suzuki et alii, *JACS*, vol 11(4), 639 (1978); H. Tanaka et alii, *Polymer*, vol 17, 113 (1976).

La caratterizzazione EPR è stata effettuata con uno spettrometro Brucker ESP300E. Le soluzioni in toluene dei campioni sono state analizzate tal quali per semplice trasferimento nel tubo portacampioni a temperatura ambiente.

Nel corso delle preparazioni riportate negli esempi sono stati utilizzati i reagenti di seguito elencati:

metillitio ( $\text{LiMe}$ ) 1.6 M in etere dietilico (ALDRICH);

n-butillitio ( $\text{LiBu}$ ) 2,5 M in esano (ALDRICH);

t-butillitio ( $\text{LiBu}^t$ ) 1,5 M in pentano (ALDRICH);

triisobutilalluminio (TIBAL) (CROMPTON)

(pentametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)titanio(IV) tricloruro [ $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ ]  
(CROMPTON);

1,2-etilen-bis(indenil)zirconio dicloruro [ $\text{et(ind)}_2\text{ZrCl}_2$ ] (CROMPTON);

bisciclopentadieniltitanio dicloruro [ $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ] (CROMPTON);

metilalumossano (MAO) (10% (peso Al)/volume in toluene) (CROMPTON);

isoprene (polymerization grade) (ALDRICH), distillato su NaH sotto argon;

stirene (polymerization grade) (ALDRICH), distillato a pressione ridotta su  $\text{CaH}_2$ .

I reattivi e/o solventi utilizzati che non compaiono nel precedente elenco, sono

PC  
quelli di uso comune nella tecnica di laboratorio e su scala industriale e possono agevolmente essere rintracciati presso gli operatori commerciali specializzati nel settore. Nella conduzione delle operazioni riportate negli esempi sono state osservate le procedure e precauzioni della pratica usuale, particolarmente la conduzione in atmosfera inerte e con solventi anidri delle reazioni con composti metallorganici.

#### Esempio Preparativo

In una serie di test atti a stabilire la riproducibilità della preparazione degli oligomeri mediante polimerizzazione vivente, è stato riscontrato un eccellente accordo fra il valore teorico del grado di polimerizzazione (moli di monomero/moli di iniziatore caricati) e il valore sperimentalmente misurato mediante le suddette tecniche di caratterizzazione. In una tipica preparazione di un oligomero con grado medio di polimerizzazione uguale a 6, 3,17 ml di una soluzione 1,5 M di t-butillitio (4,76 mmol) in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 10 ml di esano anidro. Nella soluzione, raffreddata con un bagno di acqua e ghiaccio, vengono poi gocciolati 1,95 g (28,56 mmol) di isoprene distillato fresco su NaH (Isoprene/Li = 6). Terminata l'aggiunta di isoprene si riporta a temperatura ambiente mantenendo la miscela sotto agitazione. La reazione di oligomerizzazione si completa rapidamente nel corso del riscaldamento. Una aliquota della soluzione viene prelevata e analizzata come sopra riportato. Si sono riscontrate unità monomeriche derivanti da polimerizzazione con addizione sia 1-4 sia 1-2, secondo la distribuzione tipica della polimerizzazione anionica. È stato trovato un eccellente accordo (scarto medio inferiore al 10%) fra il valore teorico del grado di polimerizzazione (moli di monomero/moli di t-butillitio) e quello misurato.

#### Esempio 1

Operando in accordo con il suddetto esempio preparativo, 3,17 ml di una

PC

soluzione 1,5 M di t-butillitio (4,76 mmol) in pentano, vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 10 ml di esano anidro. Nella soluzione, raffreddata con un bagno di acqua e ghiaccio, vengono poi aggiunti lentamente 1,95 g (28,56 mmol) di isoprene (rapporto isoprene/Li = 6). Terminata l'aggiunta di isoprene si riporta a temperatura ambiente mantenendo la miscela sotto agitazione. Si ottiene una soluzione di litio poliisoprenile con un grado di polimerizzazione medio circa uguale a 6. Alla soluzione viene aggiunta lentamente una sospensione di 0,9 g (2,14 mmol) di  $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  in 50 ml toluene. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra la soluzione su setto poroso G4. Si allontana poi il solvente per evaporazione sottovuoto ottenendo 2,3 g di solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso  $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(poliisoprenile)}_2$  avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 6 (resa 84%), denominato "Complesso  $\text{Zr(I6)}_2$ ".

Analisi elementare per  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_6\text{C}_4\text{H}_9]_2$  (peso molecolare 1279,2)

Teorico: Zr = 7,13 %

Trovato: Zr = 7,10 %

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso così ottenuto, misurato in soluzione di toluene deuterato, è riportato nella FIGURA 1.

### Esempio 2

La procedura in accordo con il precedente esempio 1 viene riprodotta operando con gli stessi reagenti nelle stesse proporzioni, ma utilizzando 1,8 g (4,28 mmol) di  $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  sospesi in circa 70 ml di toluene, invece di 0,9 g utilizzati precedentemente, in modo da ottenere al termine un complesso essenzialmente contenente un solo gruppo oligomerico insaturo. Si lascia sotto agitazione per 5 ore.

PC

Si filtra la soluzione su setto poroso G4. Si allontana poi il solvente per evaporazione sottovuoto ottenendo circa 3 g di un solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso  $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(poliisoprenile)Cl}$  avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 6 (resa 84%), denominato "Complesso ZrI6".

Analisi elementare per  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}(\text{C}_5\text{H}_8)_6\text{C}_4\text{H}_9$  ( $M_w = 848.8$ )

Teorico: Zr = 10,75 %, Cl = 4.18%

Trovato: Zr = 10,3 %, Cl = 4,22%

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso così ottenuto, misurato in soluzione di toluene deuterato, è riportato nella FIGURA 2.

### Esempio 3

Operando con le stesse modalità in accordo con il suddetto Esempio Preparativo, 1,76 ml (3 mmol) di una soluzione 1,7 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 2,1 ml di cicloesano anidro e 0,6 ml (6 mmol) di isoprene (isoprene/Li = 2). Dopo aver lasciato in agitazione per circa 2,5 ore, si aggiungono lentamente 0,567 g (1,35 mmol) di  $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  sospesi in circa 25 ml di toluene. La miscela acquista subito una colorazione colore arancio. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto ottenendo circa 0,83 g di un solido ceroso di colore arancio il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso  $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(poliisoprenile)}_2$  avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2 (resa 84%), denominato "Complesso Zr(I2)<sub>2</sub>".

Analisi elementare per  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]_2$  ( $MW = 734$ )

Teorico: Zr = 12,4 %



R

Trovato: Zr = 12,4 %

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso così ottenuto, misurato in soluzione di cloroformio deuterato, è riportato nella FIGURA 3.

#### Esempio 4

Operando con le stesse modalità in accordo con il suddetto Esempio Preparativo, 5,1 ml (8 mmol) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 13,6 ml di cicloesano anidro e 4 ml (40 mmol) di isoprene (isoprene/Li = 5). Si lascia sotto agitazione per circa 3 ore. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 1,67 g (4 mmol) di  $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  (Li-R/Zr = 2) sospesi in toluene (circa 50 ml). La miscela acquista subito una colorazione colore arancio. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto ottenendo circa 3,9 g di un solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso  $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr}(\text{poliisopreniile})_2$  avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di (resa 85%), denominato "Complesso  $\text{Zr(I5)}_2$ ".

Analisi elementare per  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]_2$  (MW 1143)

Teorico: Zr = 7,98%

Trovato: Zr = 8.0 %

#### Esempio 5

Operando con le stesse modalità in accordo con il suddetto Esempio Preparativo, 2,55 ml (4 mmol) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 13,6 ml di cicloesano anidro e 4 ml (40 mmol) di isoprene (isoprene/Li = 10). Si lascia sotto agitazione per circa 3 ore. Alla soluzione

R

vengono aggiunti lentamente 0,84 g (2 mmol) di  $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ , sospesi in toluene (circa 30 ml). La miscela acquista subito una colorazione colore arancio. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto, ottenendo circa 3,13 g di un solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso  $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr}(\text{poliisoprenile})_2$  avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 10 (resa 86%), denominato "Complesso  $\text{Zr(I10)}_2$ ".

Analisi elementare per  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_{10}\text{C}_4\text{H}_9]_2$  (MW 1824)

Teorico:  $\text{Zr} = 5,00 \%$

Trovato:  $\text{Zr} = 4,93 \%$

#### Esempio 6

5,1 ml (8 mmol) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 13,6 ml di cicloesano anidro e 4,58 ml (40 mmol) di stirene distillato fresco su  $\text{CaH}_2$  (stirene/Li = 5). Si lascia sotto agitazione per circa 3 ore. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 1,67 g (4 mmol) di  $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{Li-R/Zr} = 2$ ) sospesi in toluene (circa 50 ml). La miscela acquista subito una colorazione colore arancio. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), e il filtrato viene evaporato sottovuoto ottenendo circa 4,8 g di un solido ceroso colore rosso arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso  $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr}(\text{polistirile})_2$  avente un grado di polimerizzazione medio dello stirene di 5 (resa 80%), denominato "Complesso  $\text{Zr(S5)}_2$ ".

Analisi elementare per  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_8\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]_2$  (MW 1503)

Teorico:  $\text{Zr} = 6.07 \%$

Trovato: Zr = 5.92 %

#### Esempio 7

Operando con le stesse modalità in accordo con il suddetto Esempio Preparativo, 5,1 ml ( 8 mmol) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 13,6 ml di cicloesano anidro e 4 ml (40 mmol) di isoprene distillato fresco su NaH(isoprene/Li = 5). Si lascia sotto agitazione per circa 3 ore. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 2,18 g (4 mmol) di o-benzilidenbis-( $\eta^5$ -1-indenil)zirconio dicloruro [formula  $C_6H_4CH_2(Ind)_2ZrCl_2$ ; ottenuto in accordo con la procedura di sintesi riportata nell'esempio 1 del brevetto italiano N. 1298616 (assegnato alla Richiedente)] sospesi in circa 50 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene poi evaporato sottovuoto ottenendo circa 4,27 g di un solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso o-benzilidenbis-( $\eta^5$ -1-indenil)Zr(poliisoprenile)<sub>2</sub> avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 5 (resa 84%), denominato "Complesso ZrBz(I5)<sub>2</sub>".

Analisi elementare per  $C_6H_4CH_2(C_9H_6)_2Zr[(C_5H_8)_5C_4H_9]_2$  (MW 1205)

Teorico: Zr = 7,57 %

Trovato: Zr = 7.38%

#### Esempio 8

1,65 ml (2,8 mmol) di una soluzione 1,7 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 2 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,38 g (5,6 mmol) di isoprene mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione viene poi aggiunta lentamente una soluzione ottenuta sciogliendo in 40 ml di toluene 0,6 g (2,8 mmol) di



24

bis(ciclopentadienil)titanio(III)cloruro [formula  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ); preparato a partire da  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in accordo con la procedura riportata nella pubblicazione "Inorganic Synthesis", vol. 21, p 84]. Si lascia sotto agitazione per 2 ore. La colorazione cambia dal rosso al viola-porpora. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto ottenendo 1 g di solido di colore viola-porpora, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso bis-( $\eta^5$ -ciclopentadienil)Ti(poliisoprenile) avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2, denominato "Complesso TiI2".

Analisi elementare per  $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  (MW = 371):

Teorico: Ti = 12,9%

Trovato: Ti = 12,8 %

#### Esempio 9

3,2 ml di una soluzione 1,5 M di t-butillitio (4,8 mmol) in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 3,4 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,655 g (9,6 mmol) di isoprene mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 0,55 g (2,2 mmol) di  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  come soluzione in 25 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per tutta la notte a temperatura ambiente. La colorazione cambia dal rosso al viola porpora. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto, ottenendo 0,8 g di solido di colore viola-porpora, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso bis-( $\eta^5$ -ciclopentadienil)Ti(poliisoprenile) avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2, essenzialmente analogo al Complesso TiI2 ottenuto in accordo con il precedente esempio 8. Da misure mediante EPR è stato determinato che il titanio si trova tutto nello stato di ossidazione (III). Si ritiene che nel corso della



R

reazione di preparazione, il titanio si riduca dallo stato di ossidazione (IV) allo stato (III) per  $\beta$ -eliminazione, in analogia a quanto generalmente già noto per i complessi ciclopentadienilici dialchilici di titanio.

Analisi elementare per  $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  (MW = 371):

Teorico: Ti = 12,89%

Trovato: Ti = 12,79 %

#### Esempio 10

3,2 ml (4,8 mmol) di una soluzione 1,5 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 3,4 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,655 g (9,6 mmol) di isoprene, mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione, raffreddata con un bagno di acqua e ghiaccio a circa 0 °C e riparata dalla luce con un foglio di alluminio, vengono aggiunti lentamente 0,55 g (2,2 mmol) di  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  sciolti in 25 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per tutta la notte. La colorazione cambia dal rosso al marrone scuro. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto, ottenendo 0,9 g di solido ceroso di colore bruno, il quale, dopo caratterizzazione mediante EPR e  $^1\text{H}$  NMR, è risultato costituito prevalentemente da un complesso bis-( $\eta^5$ -ciclopentadienil)Ti(IV)(poliisoprenile) $_2$ , con circa il 5% del corrispondente complesso di Ti(III), in cui il gruppo poliisoprenile ha un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2.

La conduzione della reazione a bassa temperatura e con fotoschermatura ha consentito di inibire la reazione di  $\beta$ -eliminazione, ottenendo in prevalenza il desiderato complesso di Ti(IV).

Analisi elementare: Ti = 8,7%)

Analisi EPR: Ti(III) = 5%

R

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso così ottenuto, misurato in soluzione di benzene deuterato, è riportato nella FIGURA 4.

#### Esempio 11

3,35 ml (5,7 mmol) di una soluzione 1,7 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 4 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,78 g (11,4 mmol) di isoprene, mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 0,55 g (1,9 mmol) di (pentametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)titanio(IV) tricloruro [formula  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ , ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ )] sciolti in 15 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per tutta la notte. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto, ottenendo 1,3 g di solido di colore bruno, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso tris- $(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{poliisoprenile})_3$ , avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2, denominato "Complesso  $\text{Ti}(\text{I}_2)_3$ ".

Analisi elementare per  $\text{Cp}^*\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]_3$  (MW = 763):

Teorico: Ti = 6,27%

Trovato: Ti = 6 %

#### Esempio 12

1,65 ml (2,8 mmol) di una soluzione 1,7 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 2 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,95 g (14 mmol) di isoprene, mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione viene aggiunta lentamente una sospensione ottenuta disperdendo 0,6 g (2,8 mmol) di  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  (preparato come riportato nel precedente esempio 8) in 40 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per 2 ore. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione

R

sottovuoto, ottenendo 1,55 g di solido ceroso, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso  $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{poliisoprenile})$ , avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 5, denominato "Complesso Ti(I5)".

Analisi elementare per  $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]$  (MW = 575,78):

Teorico: Ti = 8,32%

Trovato: Ti = 8,3 %

#### Esempio 13

2,55 ml ( 4 mmol) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 6,8 ml di cicloesano dry e 2,29 ml (20 mmol) di stirene distillato fresco su CaH (stirene/Li = 5). Si lascia sotto agitazione per circa 2 ore. Alla soluzione viene aggiunta lentamente una sospensione ottenuta disperdendo 0,85 g (4 mmol) di  $(\text{Cp})_2\text{TiCl}$  in 25 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto ottenendo circa 3g di un solido ceroso, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso  $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{polistirile})$ , avente un grado di polimerizzazione medio dello stirene di 5, denominato "Complesso Ti(S5)".

Analisi elementare per  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[(\text{C}_8\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]$  (MW 755,94)

Teorico: Ti = 6,33 %

Trovato: Ti = 6,2 %

#### Esempio 14

2 ml di butadiene (circa 24 mmoli), essiccati per passaggio su una colonna riempita di setacci molecolari, vengono condensati in un tubo codato in vetro tenuto a  $-20^\circ\text{C}$ . Al butadiene vengono poi aggiunti 8.5 ml di cicloesano. In un reattore portato a temperatura ambiente vengono introdotti sotto agitazione 3 ml ( 4,8 mmol)

di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio. Si lascia sotto agitazione per circa 2 ore. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 1,025 g (4,8 mmol) di  $(\text{Cp})_2\text{TiCl}$  (ottenuto come sopra) sospesi in circa 25 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto ottenendo circa 2 g di un solido ceroso, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso  $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{polibutadienile})$ , avente un grado di polimerizzazione medio del butadiene di 5, denominato "Complesso  $\text{Ti}(\text{B5})$ ".

Analisi elementare per  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[(\text{C}_4\text{H}_6)_5\text{C}_4\text{H}_9]$  (MW 505,64)

Teorico: Ti = 9,47 %

Trovato: Ti = 9,53 %

#### Esempio 15: polimerizzazione di etilene

Tutte le operazioni preparative per la conduzione delle prove di polimerizzazione vengono condotte in recipienti in cui è stato praticato il vuoto intervallato da tre lavaggi con azoto per almeno due ore ed in atmosfera di azoto; il solvente di reazione (toluene o eptano) è stato distillato su sodio metallico e conservato su setacci molecolari, tutti gli altri reagenti sono stati utilizzati tal quali.

In una autoclave in acciaio dal volume di 1 l, lavata con una soluzione di alluminotriisobutile in toluene e seccata a caldo sotto vuoto, vengono caricati sotto flusso d'azoto, 500 ml di toluene anidro e 0,75 mmol di TIBAL come scavenger di impurezze. Si termostata il tutto a 50°C e, a questo punto sotto flusso di azoto si introducono 10 ml di soluzione toluenica contenente  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mmol di "Complesso  $\text{Zr}(\text{I}2)_2$ ", preparato in accordo con il precedente esempio 3 e  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mmol (2,3 mg) di  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ . Dopo l'introduzione del sistema catalitico, si pressurizza l'autoclave a 80 KPa (rel.) con etilene mantenendo la pressione costante per 30



PC

minuti. Alla fine si depressurizza l'autoclave e si blocca la polimerizzazione con metanolo. Il polimero viene recuperato per precipitazione in 2 litri di metanolo acidificato con acido cloridrico, filtrazione ed essiccamento in vuoto a 40°C per circa 8 ore. Si ottengono 50 g di polietilene avente peso molecolare medio numerale (Mn) di 95000 e peso molecolare medio ponderale (Mw) di 200000, con una dispersione media  $MWD = Mw/Mn$  di 2,1.

Esempio 16: polimerizzazione di etilene

In un reattore in vetro dal volume di 250 ml, munito di agitatore magnetico e termostato a 50 °C, si introducono 98,5 ml di toluene contenenti 1 mmole/l di TIBAL con funzione di scavenger di impurezze. Si introducono poi sotto flusso di azoto 10 ml di una soluzione toluenica, contenente  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mmoli di "Complesso  $Zr(I2)_2$ " e  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mmoli (0,71 mg) di 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene (PFF), preparato come descritto nell'esempio 8 della citata domanda di brevetto europeo pubblicazione Nr 1.013.675.

Si pressurizza a 50 KPa (rel.) con etilene e si mantiene la miscela in agitazione per 60 minuti a 50 °C, alimentando continuamente etilene per mantenere la pressione costantemente al valore iniziale. Al termine, si depressurizza il reattore e si introducono 5 ml di metanolo per terminare la polimerizzazione e disattivare il catalizzatore. Il polimero viene recuperato per precipitazione in 400 ml di metanolo acidificato con acido cloridrico, filtrazione ed essiccamento in vuoto a 40°C per circa 8 ore. Si ottengono 15 g di polietilene avente  $Mw = 186000$ ,  $Mn = 77200$ ,  $MWD = 2,4$ .

Esempio 17: copolimerizzazione etilene/1-esene

Viene preparata separatamente una soluzione del catalizzatore di polimerizzazione secondo la presente invenzione, sciogliendo in 53 ml di toluene

PC

anidro 61 mg (0,048 mmoli) di "Complesso  $TiI_2$ " preparato secondo il precedente esempio 8, e aggiungendo a questa miscela, a temperatura ambiente, 0,048 mmol (44 mg) di  $B(C_6F_5)_4CPh_3$  in modo che il rapporto atomico B/Zr sia circa uguale a 1. La soluzione del catalizzatore così preparata viene fatta maturare lasciandola in agitazione per 10 minuti a temperatura ambiente, prima di essere introdotta nella miscela di polimerizzazione.

In una autoclave BUCHI con reattore in vetro dal volume di 2 litri, munita di agitatore ad elica e camicia termostatica, e mantenuta in vuoto per almeno due ore inframmezzato da tre lavaggi con azoto, vengono caricati 900 ml di toluene (precedentemente distillato su sodio metallico), 60 ml di 1-esene (precedentemente distillato su calcio idruro,  $CaH_2$ ) e 1,5 mmol di TIBAL come scavenger di impurezze. Si pressurizza con etilene a 0,2 MPa e si scalda a 40 °C.

Si depressurizza l'autoclave e si introducono, in corrente di etilene, 1,1 ml della soluzione di catalizzatore preparata come sopra. Si porta nuovamente l'autoclave in pressione a 2 atm con etilene e si conduce la polimerizzazione per 30 minuti, termostatando a 40 °C e alimentando continuamente etilene in modo da mantenere la pressione costante per tutta la durata della prova. Al termine, si interrompe la reazione mediante aggiunta di 5 ml di metanolo acidificato con acido cloridrico, si depressurizza e si recupera il polimero mediante precipitazione con 3 litri di metanolo acidificato e successivi lavaggi con acetone. Dopo asciugatura si ottengono 10 g di un co-polimero etilene/1-esene (LLDPE) avente le seguenti caratteristiche:

peso molecolare medio numerale ( $M_n$ ) 123.000 e ponderale ( $M_w$ ) 330.000,

distribuzione dei pesi molecolari ( $MWD = M_w/M_n$ ): 2,7

unità monomeriche derivate da 1-esene (1-esene inserito): 8%

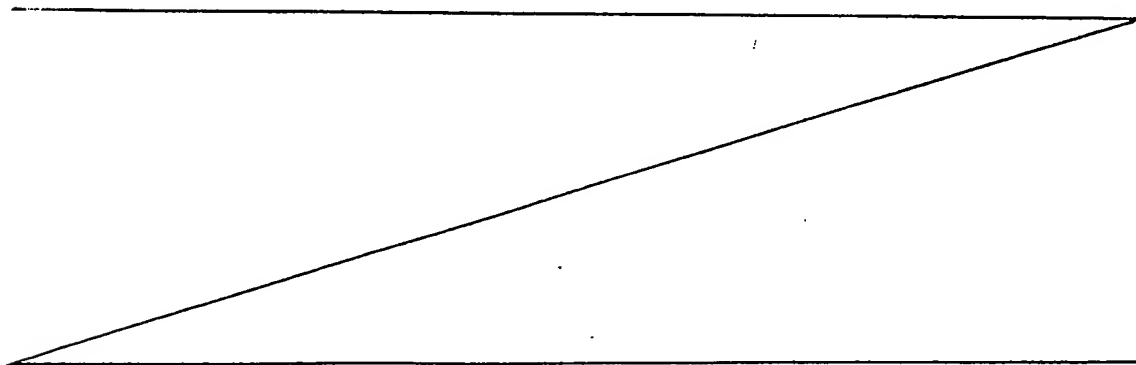
prodotto di reattività dei monomeri ( $r_1 \cdot r_2$ ): 0,64

PC

Esempio 18: Polimerizzazione di etilene con catalizzatore preparato 6 mesi prima e conservato in frigo.

In una autoclave in acciaio dal volume di 1 litro, lavata con una soluzione di alluminotriisobutile in toluene e seccata a caldo sotto vuoto, vengono caricati sotto flusso d'azoto, 500 ml di toluene anidro e 0,75 mmol di TIBAL come scavenger di impurezze. Si termostata il liquido a 50°C e si introducono sotto flusso di azoto 10 ml di soluzione toluenica contenente  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mmol di "Complesso  $Zr(I_2)_2$ " invecchiato, preparato in accordo con il precedente esempio 3 e conservato in frigo a +5°C per sei mesi. Si aggiungono quindi  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mmol (2,3 mg) di  $B(C_6F_5)_4CPh_3$  e si pressurizza l'autoclave a 80 KPa (rel.) con etilene, mantenendo la pressione costante per i successivi 30 minuti mediante alimentazione continua di etilene. Alla fine si depressurizza l'autoclave e si blocca la polimerizzazione con metanolo. Il polimero viene recuperato per precipitazione, versando la miscela di polimerizzazione in 2 litri di metanolo acidificato con acido cloridrico e mantenuto sotto forte agitazione. Dopo filtrazione ed essiccamento in vuoto a 40°C per circa 8 ore, si ottengono 48 g di polietilene avente  $M_n = 95300$ ,  $M_w = 195000$  e  $MWD = 2,05$ .

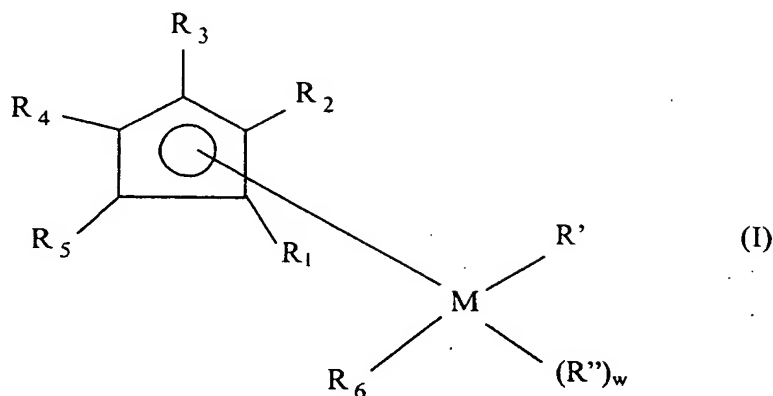
Altre forme di attuazione e varianti della presente invenzione, diverse da quelle sopra specificatamente descritte ed esemplificate, sono comunque possibili e accessibili al tecnico dell'arte.





## RIVENDICAZIONI

1. Complesso metallocenico di un metallo del gruppo 4 della tavola periodica avente la seguente formula (I):



in cui:

- M è un metallo scelto tra titanio, zirconio e afnio, legato coordinativamente ad un primo gruppo  $\eta^5$ -ciclopentadienilico;
- R' rappresenta un gruppo organico idrocarbilico insaturo,
- R'' rappresenta un gruppo opzionale legato al metallo M, costituito da un radicale organico o inorganico avente carattere anionico, diverso da ciclopentadienile o ciclopentadienile sostituito;
- ciascuno dei gruppi R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> rappresenta, indipendentemente l'uno dall'altro, un atomo o un radicale legato a detto primo gruppo  $\eta^5$ -ciclopentadienilico, ed è scelto tra idrogeno o un qualsiasi altro adatto sostituyente organico o inorganico di detto gruppo ciclopentadienilico;
- R<sub>6</sub> rappresenta un qualsiasi altro adatto gruppo organico o inorganico avente carattere anionico, legato al metallo M;
- "w" assume il valore 0 o 1 secondo che il gruppo R'' sia assente o presente in formula (I);



PC

caratterizzato dal fatto che detto gruppo R' è costituito da un gruppo oligomerico insaturo avente la seguente formula (II):



in cui:

- A rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da un gruppo vinilaromatico polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 6 a 20 atomi di carbonio;
  - D rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da una diolefina coniugata polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 4 a 20 atomi di carbonio;
  - U rappresenta una qualsiasi generica unità monomerica opzionale derivata da un composto insaturo co-polimerizzabile con una qualsiasi delle suddette diolefine coniugate D o composti vinilaromatici A;
  - $R^I$  rappresenta idrogeno oppure un gruppo idrocarbilico avente da 1 a 20 atomi di carbonio,
  - ciascun indice "x" e "y" può essere indipendentemente zero o un numero intero, purchè la somma (x + y) sia uguale o maggiore di 2;
  - "z" può essere zero oppure un numero intero compreso tra 1 e 20.
2. Complesso metallocenico secondo la rivendicazione 1, in cui il metallo M è scelto tra titanio e zirconio.
  3. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il metallo M è titanio nello stato di ossidazione +3 e "w" in formula (I) è uguale a 0.
  4. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 o 2, in cui M è zirconio nello stato di ossidazione + 4, e

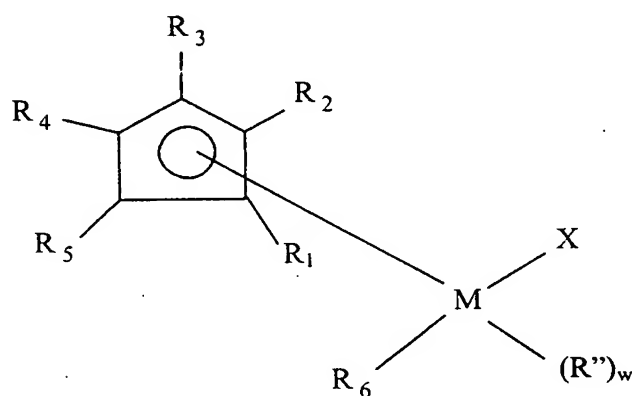
"w" in formula (I) è 1.

BC

5. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui dette unità monomeriche di tipo D in formula (II) sono derivate da 1,3-diolefine aventi da 4 a 20 atomi di carbonio
6. Complesso metallocenico secondo la rivendicazione 5, in cui detta 1,3-diolefina è scelta tra 1,3-butadiene, isoprene, 1,3-pentadiene, 2-metil-1,3-pentadiene, 1,3-esadiene.
7. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui dette unità monomeriche di tipo A in formula (II) sono derivate da composti vinilaromatici idrocarbilici aventi da 8 a 15 atomi di carbonio.
8. Complesso metallocenico secondo la rivendicazione 7, in cui detto composto vinilaromatico è scelto tra stirene, alfa-metilstirene, p-metilstirene, vinilnaftalene.
9. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detta somma ( $x + y$ ) degli indici in formula (II) è compresa tra 2 e 50.
10. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la somma degli indici ( $x + y + z$ ) in formula (II) è compresa tra 2 e 15.
11. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui, in formula (II), "z" è uguale a 0
12. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 9, in cui, in formula (II), "x" e "z" sono entrambi uguali a 0 e detto gruppo R' è costituito da un oligomero di un diene coniugato D avente un grado medio di polimerizzazione da 2 a 15.

- R
13. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto gruppo  $R^1$  in formula (II) rappresenta un gruppo alifatico, cicloalifatico, aromatico o alchilaromatico avente da 2 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente scelto tra ter-butile, n-butile, isopropile, n-esile, cicloesile, benzile, fenile e toluile.
  14. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto gruppo  $R''$  o detto gruppo  $R_6$  sono scelti indipendentemente tra idrogeno, alogeno, un gruppo  $C_1-C_{20}$  alchile o alchilarile, un gruppo  $C_3-C_{20}$  allile, un gruppo  $C_3-C_{20}$  alchilsilile, un gruppo  $C_5-C_{20}$  cicloalchile, un gruppo  $C_6-C_{20}$  arile o arilalchile, un gruppo  $C_1-C_{20}$  alcossido o tioalcossido, un gruppo  $C_2-C_{20}$  carbossilato o carbammato, un gruppo  $C_2-C_{20}$  dialchilammide e un gruppo  $C_4-C_{20}$  alchilsililammide.
  15. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 13, in cui entrambi detti gruppi  $R'$  e  $R''$  in formula (I) sono indipendentemente gruppi oligomerici di formula (II), preferibilmente aventi essenzialmente la stessa formula.
  16. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto gruppo  $R_6$  è legato "a ponte" a detto primo gruppo ciclopentadienilico in formula (I), per formare complessivamente una struttura ciclica comprendente il metallo M.
  17. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto gruppo  $R_6$  rappresenta un secondo gruppo ciclopentadienilico  $\eta^5$ -coordinato al metallo M.
  18. Complesso metallocenico secondo la rivendicazione 17, in cui detti primo e secondo gruppo ciclopentadienilico sono uguali tra loro.

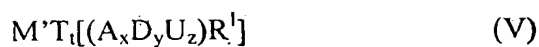
19. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 o 15, in cui detto gruppo  $R_6$  rappresenta un ulteriore gruppo oligomerico avente formula (II), per formare un complesso metallocenico comprendente detto primo gruppo ciclopentadienilico e, rispettivamente, due o tre gruppi oligomerici di formula (II), secondo che il metallo M abbia stato di ossidazione (III) o (IV).
20. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni, comprendente inoltre uno o più composti coordinanti neutri.
21. Procedimento per la preparazione di un complesso metallocenico in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, comprendente il mettere in contatto e far reagire, nelle opportune proporzioni, un precursore metallocenico avente la seguente formula (IV):



in cui: i diversi simboli M,  $R''$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  e "w" possono assumere uno qualsiasi dei significati dei corrispondenti simboli nella formula (I), secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, e X rappresenta un adatto gruppo anionico uscente in una reazione di sostituzione nucleofila sul metallo M;

con un composto metallorganico avente la seguente formula (V):





in cui:

- i simboli A, D, U,  $R^I$ , "x", "y" e "z" possono assumere uno qualsiasi dei significati menzionati per i corrispondenti simboli nella formula (II), e
- M' è un metallo scelto tra i metalli dei gruppi 1 o 2 della tavola periodica degli elementi,
- T è un qualsiasi adatto anione organico o inorganico, oppure un altro gruppo di formula  $(A_xD_yU_z)R^I$ ,
- "t" assume valore 0 se M' è un metallo del gruppo 1, e valore 1 se M' è un metallo del gruppo 2 della tavola periodica.

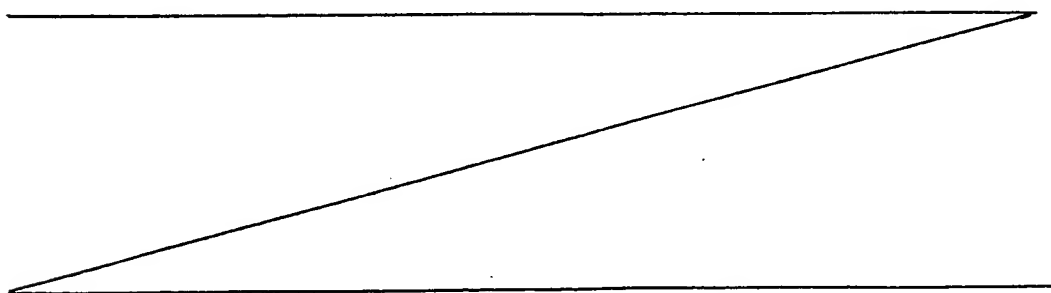
fino ad ottenere il desiderato composto di formula (I).

22. Procedimento secondo la rivendicazione 21, condotto in presenza di un adatto solvente inerte, preferibilmente idrocarburico, e a temperature comprese tra  $-60$  e  $+100^\circ\text{C}$ .
23. Procedimento secondo la rivendicazione 22, condotto ad una temperatura compresa tra  $-20^\circ\text{C}$  e  $+40^\circ\text{C}$ , per un periodo compreso tra 5 minuti e due ore.
24. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 22 o 23, in cui detto solvente è scelto tra cicloesano, esano, eptano, toluene e etilbenzene.
25. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 21 a 24, in cui detto composto metallorganico di formula (V) viene aggiunto al precursore di formula (IV) in soluzione di un solvente inerte.
26. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 21 a 25, in cui detto composto metallorganico di formula (V) è ottenuto mediante una reazione di polimerizzazione anionica vivente.
27. Procedimento secondo la rivendicazione 26, in cui detto composto

PC

metallorganico di formula (V) è utilizzato direttamente come ottenuto nella soluzione di preparazione

28. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 21 a 27, in cui detto precursore di formula (IV) e detto composto metallorganico di formula (V) sono posti in contatto con rapporti atomici  $M'/M$  intorno al valore stechiometrico e fino ad un eccesso molare del 15% di  $M'$  rispetto a  $M$ .
29. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 21 a 28, in cui in detto precursore di formula (IV), detto gruppo uscente  $X$  è scelto tra un gruppo cloruro o bromuro, un gruppo  $C_3-C_{20}$  alchilsilile, un gruppo  $C_1-C_{20}$  alcossido o tioalcossido, un gruppo  $C_2-C_{20}$  carbossilato o carbammato, un gruppo  $C_2-C_{20}$  dialchilammide e un gruppo  $C_4-C_{20}$  alchilsililammide.
30. Procedimento secondo la rivendicazione 29, in cui detto gruppo  $X$  in formula (IV) è cloruro o bromuro.
31. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 21 a 30, in cui i simboli  $X$  e  $R''$  in detto precursore di formula (IV) rappresentano entrambi un adatto gruppo anionico uscente, preferibilmente cloruro.
32. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 21 a 30, in cui i simboli  $X$ ,  $R''$  e  $R_6$  in detto precursore di formula (IV) rappresentano tutti indipendentemente un adatto gruppo anionico uscente, preferibilmente cloruro.



02

33. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 21 a 32, in cui detto metallo M' nel composto di formula (V) è scelto tra litio, sodio o magnesio, preferibilmente litio.

MILANO 27 SET. 2002

PC

PC

Il Mandatario Dott. Paolo CIONI

*Paolo Cioni*

09  
Stampa circolare con testo illeggibile



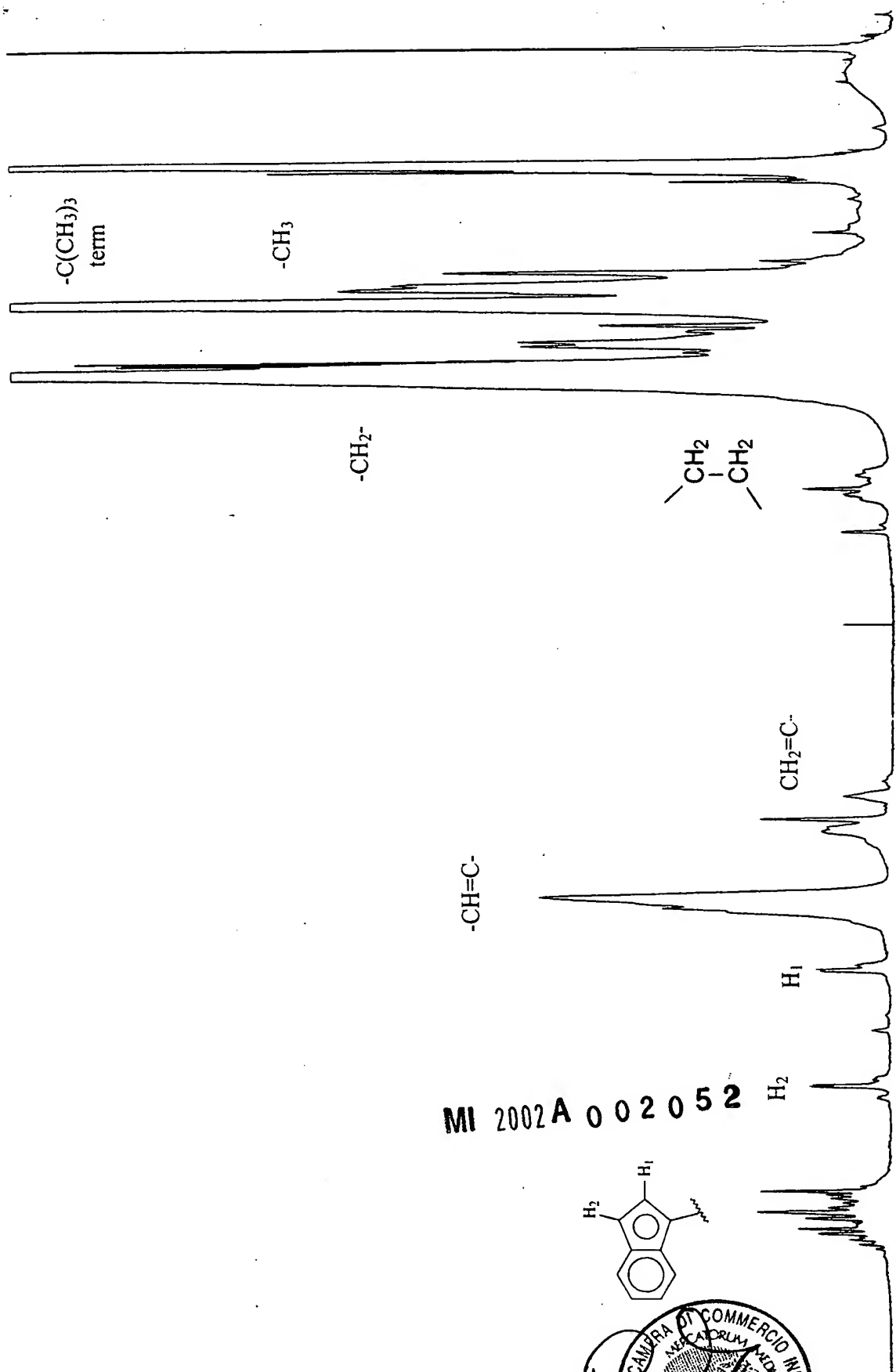
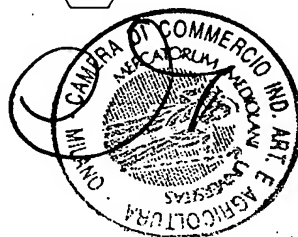
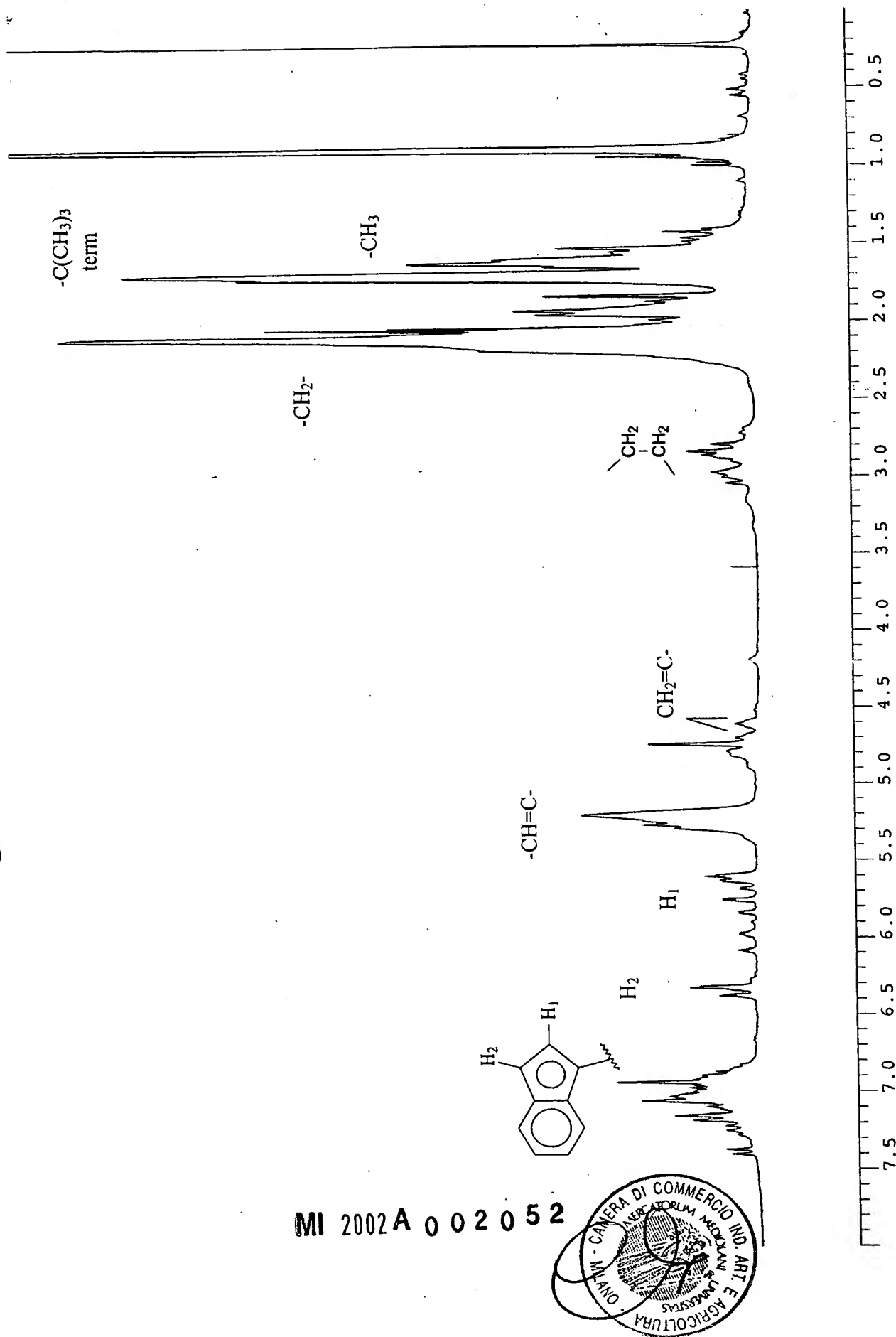


FIGURA 1: spettro  $^1H$  NMR in toluene- $d_8$  del complesso in accordo con l'esempio 1





*Pin R*

FIGURA 2: spettro <sup>1</sup>H NMR in toluene-d<sub>8</sub> del complesso in accordo con l'esempio 2

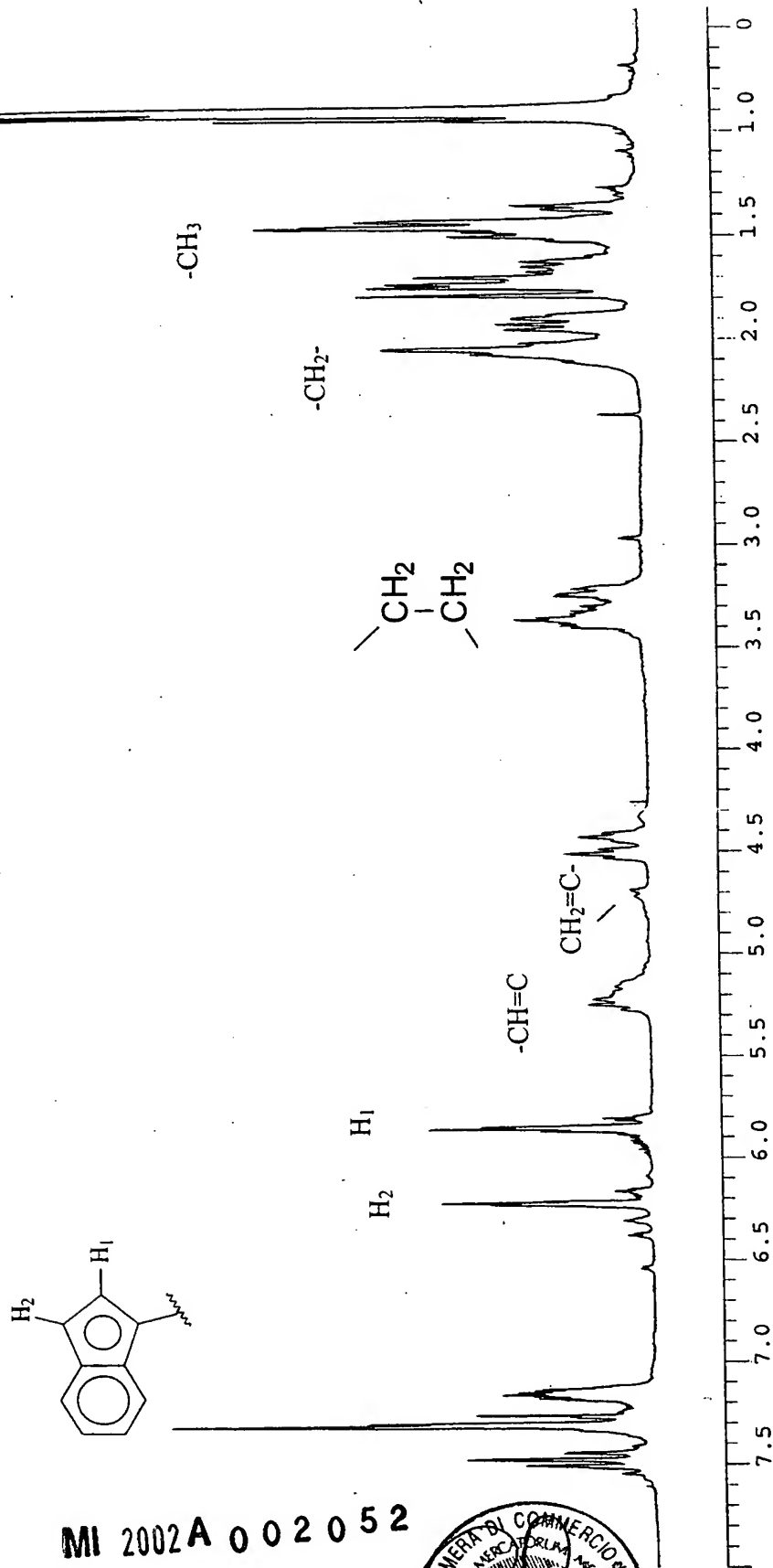
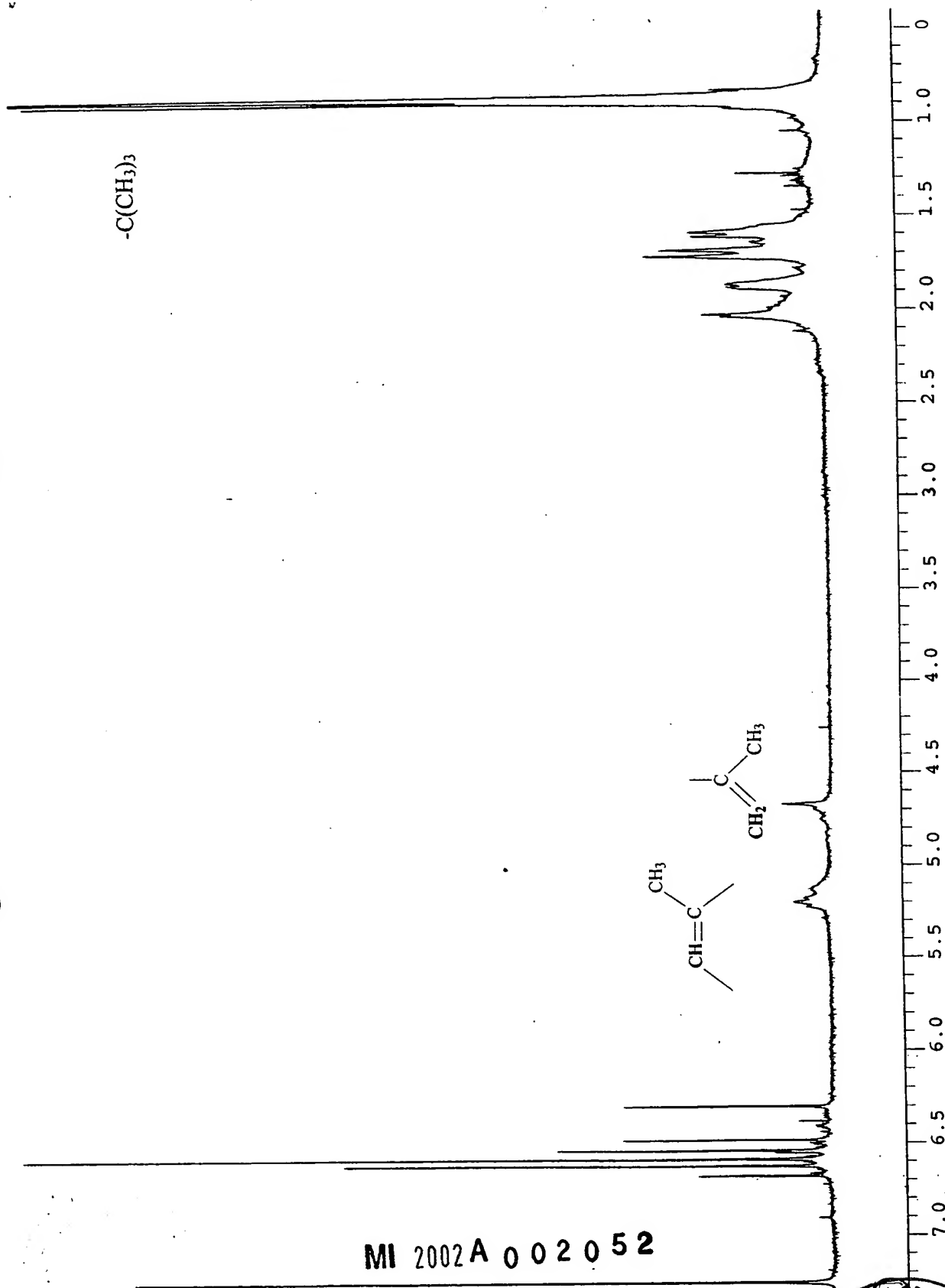


FIGURA 3: spettro  $^1H$  NMR in  $CDCl_3$  del complesso in accordo con l'esempio 3

*Li R*



*Li. P.*

FIGURA 4: spettro  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$  del complesso in accordo con l'esempio 10

